



DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN PROTOTIPO ELECTRÓNICO PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA

FRANKLIN JANCOVICK VARÓN HUERTAS

**UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA
VILLAVICENCIO, COLOMBIA
2017**

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN PROTOTIPO ELECTRÓNICO PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA

FRANKLIN JANCOVICK VARÓN HUERTAS

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Electrónico

Director:
Dr. Sc. Nelson Oswaldo Briceño Gamba

**UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA
PROGRAMA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA
VILLAVICENCIO, COLOMBIA
2017**

Agradecimientos

Agradezco a la vida y a los hombres de ciencia que han descubierto y formulado cada teorema, ecuación y corolario.

Agradezco infinitamente, y de corazón por cada led que he podido encender, por cada integral correcta y por las transformadas de Fourier que haré durante toda mi vida a mi madre, padre y hermanos.

Se agradece a cada profesor de la Universidad de los Llanos por brindar los conocimientos que posibilitaron los resultados obtenidos.

Al profesor Nelson Oswaldo Briceño Gamba por instruirme en este volátil camino de la química electro analítica.

Al Ing. Alexander Cuaita Gómez, por ser el docente al que más le he aprendido en mi carrera de pregrado, gran persona.

Agradezco al proceso de evolución biológica, por permitirme tener el cerebro más grande en la historia de la raza humana.

Agradezco a la singularidad por explotar, fuente de la materia que me permite vivir.

Agradezco a lo majestuoso que ocurre con la unión de energía, puesto que partículas químicas que se enlazan, hacen una célula, hacen la vida.

Dedicatorias

Dedico los resultados obtenidos en este trabajo en primera instancia a cada científico e ingeniero que ha dedicado parte de sus días a hacer I+D, estas personas son quienes transforman el mundo.

Dedico los resultados de este trabajo a mi madre Gloria Amparo Huertas Díaz, porque no existe acto más noble de un hombre para el mundo que hacer ciencia e incentivarla.

Dedico cada producto de este trabajo de investigación a mi respetado y admirado padre Benjamín Varón I.

Dedico estos resultados a mis queridos y respetados hermanos Robinson Varón H, Víctor Varón y Benjamín Varón, sin ellos nada de esto fuera posible.

Dedico este trabajo a mi profesor Orlando Ramírez, por el compromiso en mi educación.

Dedico este trabajo al profesor Misael Melo López, por sus valiosas instrucciones y conocimientos.

CONTENIDO

CAPITULO 1	9
1. RESUME	9
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. Marco conceptual.....	9
2.2. Marco de referencia.....	10
3. OBJETIVOS	31
3.1. Objetivo general	31
3.2. Objetivos específicos	31
4. INTRODUCCIÓN	32
5. MATERIALES Y HERRAMIENTAS.....	33
5.1. Materiales	33
5.2. Herramientas	33
6. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA.....	33
6.1. Primera fase: planteamiento	33
6.2. Segunda fase: implementación.....	42
6.3. Tercera fase:desarrollo prototipo	49
7. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	58
7.1. Preparación de las muestras.....	58
7.2. Análisis de datos 1- Lecturas con multímetro y prueba de funcionamiento	59
7.3. Análisis de datos 2- Prototipo y tarjeta de adquisición	65
7.4. Muestras con plomo y cobre	69
8. CONCLUSIONES	70
9. REFERENCIAS	72

FIGURAS

Figura 1. Métodos instrumentales de análisis	15
Figura 2. Onda electromagnética plana	16
Figura 3. Espectro electromagnético	17
Figura 4. Niveles de energía	19
Figura 5. Procesos de desactivación de estados electrónicos excitados: diagrama de Jablonski.....	22
Figura 6. Medición mediante campo electromagnético	26
Figura 7. Amplificador operacional ideal	26
Figura 8. Señal analógica y digital	27
Figura 9. Conversor A/D	27
Figura 10. Datos dispersos.....	30
Figura 11. Proceso de adquisición del sistema	33
Figura 12. Sistema de dos electrodos	34
Figura 13. Sistema de tres electrodos	35
Figura 24. Electrodo de Aerogel de carbono.....	36
Figura 25. Proceso de fabricación de electrodo aerogel	37
Figura 26. Empaque de electrodo de plata cloruro de plata	37
Figura 27. Electrodo Ag/AgCl.....	38
Figura 28. Conexión	38
Figura 29. Línea de conexión electrodo	38
Figura 30. Punta Semipermeable Ag/AgCl	39
Figura 31. Señal de excitación.....	40
Figura 32. Señal de excitación.....	41
Figura 33. Señal de excitación resultante	41
Figura 34. Caracterización del electrodo.....	42
Figura 35. Resistencia del electrodo.....	42
Figura 36. Señal al electrodo	43
Figura 37. Señal a la salida del electrodo	43
Figura 38. Señal de mayor frecuencia al electrodo	44
Figura 39. Respuesta del electrodo 2.....	44
Figura 40. Respuesta del electrodo a señal de 1KHz	44
Figura 41. Respuesta del electrodo a señal de 100KHz	45
Figura 42. Circuito potencióstato ideal.....	46
Figura 44. Restador	47
Figura 45. Señal de excitación variación continua	49
Figura 46. Circuito potencióstato implementado	50
Figura 47. Circuito potencióstato	51

Figura 48. Forma simplificada del potencióstato	53
Figura 49. Simulación del potencióstato	54
Figura 50. PCB	54
Figura 51. Implementación preliminar del sistema	56
Figura 52. Electrodo y analito	57
Figura 53. Protección.....	57
Figura 54. Visualización de la información.....	58
Figura 55. Conexiones para los electrodos	58
Figura 56. Primera implementación del potencióstato	59
Figura 57. Curva de la variación de voltaje en proporción a la concentración	60
Figura 58. Curva con ajuste de curvas.....	62
Figura 59. Datos de potenciales a distintas concentraciones	63
Figura 60. Datos con ajuste de curva.....	64
Figura 61. Voltajes a distintas concentraciones.....	66
Figura 62. Curva de las concentraciones de cobre	68
Figura 63. Prueba en analito con dos concentraciones detectables	70

TABLAS

Tabla 1. Longitud de onda de algunas señales	18
Tabla 2. Longitud de onda luz visible	18
Tabla 3. Características ideales de amplificador ideal	52
Tabla 4. Potenciales de reducción estándar	56
Tabla 5. Voltajes a distintas concentraciones $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	60
Tabla 6. Ajuste de curva	61
Tabla 7. Voltajes obtenidos a concentraciones de Nitrado de Cobre	63
Tabla 8. Ajuste de curva	64
Tabla 9. Error de medición	65
Tabla 10. Ajuste de curva y lecturas de concentración	65
Tabla 11. Error relativo	67
Tabla 12. Ajuste de curvas y concentración de cobre	67
Tabla 13. Error relativo	69

CAPITULO 1

1. RESUME

El control y la evaluación de agentes químicos presentes en agua requieren de instrumentación con exactitud, precisión y metodologías de análisis que permitan implementar de forma oportuna las actividades de prevención, control y/o remediación requeridas para cada situación. Una de las áreas de trabajo en la preservación del medio ambiente es el monitoreo de metales pesados en agua, donde se pueden implementar o mejorar procesos de análisis químico automatizados y de menor costo a los actualmente empleados.

En este trabajo se plantea el diseño e implementación de un sistema electroquímico capaz de realizar la determinación in situ de metales pesados en agua, empleando la técnica de voltamperometría de redisolución anódica, utilizando un sistema de tres electrodos acoplado a un montaje electrónico encargado de acondicionar y procesar la información; este sistema incorporará el uso de un electrodo nanoestructurado de xerogel de carbono, el cual se propone como una alternativa económica y de alto desempeño para la técnica de análisis propuesta.

2. MARCO TEÓRICO

<h4>2.1. Marco conceptual</h4>

El desarrollo sostenible implica que para un proceso, se empleen estrategias que preserven la vida y los recursos necesarios para esta en un futuro. Las organizaciones mundiales buscan cada vez con mayor intensidad promover en la sociedad una conciencia humana que desarrolle sus actividades sociales, económicas y a fines siempre teniendo como prioridad la preservación de la vida en la tierra.

El sector profesional, la ingeniería, ciencias básicas y áreas a fines, debe estar comprometidas con un actuar dentro del desarrollo sostenible.

De este modo la instrumentación electrónica puede ser una herramienta de gran ayuda para los trabajos que se refieren a monitorear o controlar un indicador del ambiente, como puede ser la concentración de metales pesados.

La química analítica con sus avances en el análisis químico de la materia que nos rodea brinda una amplia gama de métodos para llevar a cabo análisis de composición, y estimar la presencia de cualquier estructura química presente en una muestra.

La instrumentación electrónica junto con la moderna electroquímica con la que se cuenta en la bibliografía de la actualidad permite desarrollar instrumentación de gran utilidad para estimar agentes tóxicos en los ecosistemas como metales pesados, con lo que será posible ejercer un control de mayor calidad en la composición de un fluido o muestra.

2.2. Marco de referencia

• EL AGUA

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico, según se constata en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, Agua para todos, agua para la vida (marzo 2003). En 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1.170 km^3 / año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km^3 / año. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. [1]

Estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales en el sector industrial en el mundo, y más aún en países que saldan su balance de recursos hídricos con números rojos. Es el caso de España, la nación europea con mayor déficit hídrico.[1]

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas. Sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la industria.[1]

La comunidad internacional ha reconocido en múltiples foros el importante papel que juega el agua en un sistema sostenible de desarrollo industrial a largo plazo. La Agenda 21, surgida de las conversaciones de Río 92, concluye en el capítulo 30 que las políticas y operaciones comerciales e industriales pueden desempeñar un papel decisivo en la conservación medioambiental y el mantenimiento de los recursos si se incrementa la eficacia de los procesos de producción y se adoptan

tecnologías y procedimientos limpios, reduciendo al mínimo, e incluso evitando, los deshechos. [1]

Por su parte, el Plan de Aplicación de las Decisiones de la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible de 2002 alienta a la industria a desarrollar su función social estableciendo sistemas de ordenación ambiental, códigos de conducta, medidas de certificación y publicación de informes sobre cuestiones ambientales y sociales. Un año más tarde, la Declaración Ministerial del Tercer Foro Mundial del Agua reunido en Kyoto propone recaudar fondos siguiendo criterios de recuperación de costes que se adapten a las condiciones climáticas, medioambientales y sociales del lugar, así como el principio de “contaminador paga”. [1]

• AGUAS RESIDUALES

Uno de estos parámetros es la ecotoxicidad (medida mediante un ensayo normalizado de bioluminiscencia) que permite detectar compuestos tóxicos para los que no exista una normativa específica, como podría ocurrir con los contaminantes emergentes.

Estos contaminantes proceden de industrias muy variadas y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización. A continuación se muestran la clasificación, por sectores de actividad industrial, de los principales compuestos contaminantes en agua junto con el porcentaje de participación en las emisiones directas en la UE (se han omitido porcentajes inferiores al 10%). Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.

Arsénico y sus compuestos

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%)

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (20%)

Producción de cemento y materiales cerámicos (18%)

Plantas de procesamiento de residuos peligrosos (10%)

Cadmio y sus compuestos

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (66%)

Cloruros Plantas de combustión (40%)

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (30%)

Industria Química Orgánica de base (20%)

Cromo y sus compuestos

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (87%)

Cobre y sus compuestos

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (23%)

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (18%)

Industria Química Orgánica de base (12%)

Plantas de combustión (12%)

Cianuros

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (80%)

Industria Química Orgánica de base (10%)

Fluoruros Industria química inorgánica de base o fertilizantes (54%)

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%)

Industria Química Orgánica de base (17%)

Plomo y sus compuestos

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (40%)

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (15%)

Industria Química Orgánica de base (12%)

Refinerías de petróleo y gas (12%)

Mercurio y sus compuestos

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (31%)

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (18%)

Industria Química Orgánica de base (14%)

Níquel y sus compuestos

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (44%)

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (13%)

Industria Química Orgánica de base (13%)

Compuestos orgánicos de estaño Industrias del metal e instalaciones de calcinación y

sinterización de minerales metálicos (86%)

Fósforo

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (25%)

Industria Química Orgánica de base (22%)

Industria de la madera y papel (18%)

Industrias lácteas, mataderos y otras (13%)

Zinc y sus compuestos

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (33%)

Industria Química Orgánica de base (23%)

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (16%)

Industria de la madera y papel (11%)

Benceno, tolueno, etilbenceno

Industria Química Orgánica de base (56%) y xilenos (BTEx) Industrias del petróleo y del gas (17%)

Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)

Cloroalcanos

Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%)

Orgánicos halogenados (AOX)

Instalaciones para la producción de pasta de papel (86%)

Compuestos organoestánicos Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%)

Industria Química Orgánica de base (11%)[1][2]

• METALES PESADOS

La designación de metal pesado no está bien definida, pudiéndose encontrar diversos criterios para clasificar este tipo de contaminantes, empleando el criterio de densidad se puede considerar como metal pesado aquellos metales con una densidad superior a $4,5 \text{ g/cm}^3$, mientras que si tenemos en cuenta el peso atómico se denomina metal pesado a aquellos elementos químicos que posee un peso atómico comprendido aproximadamente entre el del cromo (51,99 g/mol) y el del plomo (207,19 g/mol).

Los metales pesados se pueden englobar en dos grupos diferentes en relación a su posible función biológica, pudiéndose diferenciar en oligoelementos o tóxicos. Los que presentan carácter de micronutrientes u oligoelementos son metales esenciales para la vida, ya que desarrollan una función importante en el organismo, el caso más claro es el del hierro, fundamental para la formación de la hemoglobina de la sangre, otros ejemplos son As, B, Co, Mn, Ni, Sc y Zn. Por el contrario, otros de los metales pesados no son esenciales y presentan efectos tóxicos sobre el organismo. Incluso los metales esenciales, cuando sobrepasan las concentraciones requeridas por el organismo, pueden tener efectos tóxicos. Los metales pesados tóxicos son principalmente Hg, Cd, Pb, Sb, y Bi, tratándose de metales que han acompañado al hombre desde la más remota antigüedad. Los envenenamientos por arsénico, plomo y mercurio poseen un carácter legendario.[3][4]

• TOXICIDAD DE METALES PESADOS

La toxicidad que representa estos metales no esenciales radica, generalmente, en que presentan actividad cancerígena y mutagénica, envenenamiento, así como en la reducción de la actividad de alguno de los órganos vitales. Bioquímicamente, el mecanismo de su acción tóxica proviene de la fuerte afinidad de los cationes de estos metales por el azufre. Por esta razón, los metales ingeridos se enlazan fácilmente a los grupos tiol (-SH) presentes en las enzimas, provocando una inhibición de la actividad enzimática y afectando a la salud humana.[4]

La presencia en el ambiente de los metales ocasiona una problemática especial. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales no se pueden degradar, ni biológicamente ni químicamente en la naturaleza. Son elementos químicos que el hombre no crea ni destruye. La estabilidad de los metales permite también que

sean transportados a distancias considerables, tanto por aire como por agua. El papel que el hombre desempeña en la presencia ambiental de los metales es introducir en el medio ambiente estos elementos como consecuencia de distintas actividades antropogénicas. Los compuestos que contienen metales pueden alterarse, por los elementos metálicos indeseables aún permanecen. En algunos casos tales alteraciones desembocan en especies que contienen el metal y con más tóxicas aún que las iniciales.[3][5][6]

• ANÁLISIS QUÍMICO

La mayoría de las disciplinas o ciencias que determinan el conocimiento del ser humano requieren de análisis químico. Siempre en estas áreas conocer la composición química de los materiales que emplean en cada instancia de las labores. La química analítica es por tanto, el estudio de cómo aprendemos sobre estos materiales: Sólidos, líquidos, gases, disoluciones, vidrios, llamas y otras formas de materia nos permite comprender sus características y buscar sus mejores usos, o quizás descubrir de dónde vinieron o dónde han estado.[7]

Los químicos analíticos no solamente están interesados en resolver problemas específicos, sino también en describir mejores métodos para conseguirlo. Para este trabajo en desarrollo, generalmente se requiere un profundo conocimiento de amplias áreas de Química, y quizás también de biología, estadística y física. Sin embargo, para llevar a cabo la etapa de análisis se necesita más práctica y conocimiento de los detalles. En otras palabras, la Química Analítica es la ciencia de “Manos a la obra” y su práctica requiere bastante más que simplemente leer sobre el tema, en libros como éste.[7][8][9]

• MÉTODOS CLÁSICOS DE ANÁLISIS QUÍMICO

En la época temprana de la química la mayor parte de los análisis se ejecutaban separando los componentes de interés, los analitos, que se encontraban en una muestra mediante precipitación, extracción o destilación.

En el caso de los análisis cualitativos, los componentes separados se trataban después con reactivos que originaban productos que se podían identificar por su color, por sus temperaturas de ebullición o de fusión, sus solubilidades en una serie de disolventes, sus olores, sus actividades ópticas o por sus índices de refracción. En el caso de los análisis cuantitativos, la cantidad de analito se determinaba mediante mediciones Gravimétricas o volumétricas. En las mediciones gravimétricas se determinaba la masa del analito o de algún compuesto producido a partir de él. En los procedimientos volumétricos, también llamados titulométricos, se medía el volumen o la masa de un reactivo estándar necesario para reaccionar por completo con el analito. Estos métodos clásicos para separar y determinar analitos se usan todavía en muchos laboratorios. Sin embargo, el grado de su aplicación general está disminuyendo con el paso del tiempo y con el surgimiento de métodos instrumentales para reemplazarlos.[10][11]

• MÉTODOS INSTRUMENTALES EN EL ANÁLISIS QUÍMICO

A principios del siglo XX, los científicos empezaron a explotar fenómenos distintos de los usados en los métodos clásicos para resolver problemas analíticos. Por tanto, la medición de propiedades físicas del analito, tales como conductividad, potencial de electrodo, absorción de la luz o emisión de la luz, relación masa/carga y fluorescencia empezaron a usarse en el análisis cuantitativo. Además, técnicas cromatográficas y electroforéticas muy efectivas empezaron a reemplazar la destilación, la extracción y la precipitación para la separación de componentes de mezclas complejas antes de su determinación cualitativa o cuantitativa. Estos métodos más recientes para separar y determinar especies químicas se conocen como métodos instrumentales de análisis.[10][12]

Propiedades características	Métodos instrumentales
Emisión de radiación	Espectroscopia de emisión (rayos X, UV, luz visible, de electrones, de Auger); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos X, UV y luz visible)
Absorción de radiación	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, luz visible, IR); espectroscopia fotoacústica; resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia de espín electrónico
Dispersión de radiación	Turbidimetría; nefelometría; espectroscopia Raman
Refracción de radiación	Refractometría; interferometría
Difracción de radiación	Métodos de rayos X y difracción electrónica
Rotación de radiación	Polarimetría; dispersión óptica rotatoria; dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría; cronopotenciometría
Carga eléctrica	Coulombimetría
Corriente eléctrica	Amperometría; polarografía
Resistencia eléctrica	Conductometría
Masa	Gravimetría (microbalanza de cristal de cuarzo)
Razón masa/carga	Espectrometría de masas
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Características térmicas	Gravimetría térmica y titulometría; calorimetría de barrido diferencial; análisis térmicos diferenciales; métodos conductimétricos térmicos
Radiactividad	Métodos de activación y de dilución de isótopos

Figura 1. Métodos instrumentales de análisis[10][13]

• ESPECTOS TEÓRICOS DE LA ENERGÍA

Una onda es una energía que se transmite a través del medio, de manera que al alcanzar los puntos del medio varían los valores de alguna magnitud física, repitiéndose cada cierto tiempo y cada cierta distancia, y sin que tenga lugar transporte de materia de unos puntos a otros. Esta doble periodicidad (espacial y temporal) es la característica fundamental de las ondas.

Cuando la energía se transmite de unos puntos a otros sin

necesidad de soporte material, se trata de ondas electromagnéticas, que por tanto se propagan en el vacío. En estas ondas, la energía la transportan los campos eléctricos (E) y magnéticos (B) producidos por circuitos o cargas oscilantes, siendo la intensidad de estos campos la magnitud que varía periódicamente con el tiempo y con la distancia. En la Figura 2.1 se muestra una ilustración de una onda electromagnética que se propaga en la dirección del eje z . [14]

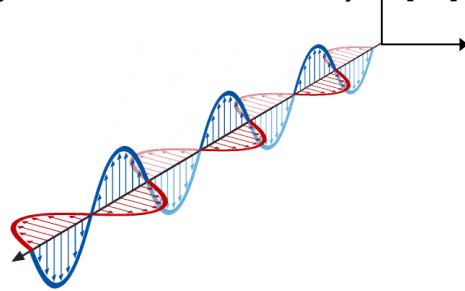


Figura 2. Onda electromagnética plana.[14]

Las ondas electromagnéticas son además ondas transversales, o sea, la dirección de vibración es perpendicular a la dirección de propagación de la onda, es decir, la vibración de los campos eléctrico y magnético es perpendicular a la dirección de propagación.

Una onda transversal puede vibrar en cualquiera de las posibles direcciones contenidas en el plano perpendicular a la dirección de propagación. Cuando esto se produce se dice que la onda no está polarizada. En cambio, si las vibraciones se producen siempre en la misma dirección, de manera que la onda esté contenida en el mismo plano, se dice que la onda está plano-polarizada o polarizada linealmente. El plano de polarización se define como el plano en el que oscila el campo eléctrico, en nuestro ejemplo, el plano xz . [14]

Como hemos dicho, la intensidad de los campos eléctrico y magnético oscila tanto en el espacio como en el tiempo. En cuanto a la oscilación espacial, se define la longitud de onda, λ , como la distancia mínima entre dos puntos de la onda que se encuentran en la misma fase. Por otra parte, la variación temporal de la onda se caracteriza mediante el periodo, τ , que es el tiempo que tarda un punto de la onda en recuperar su fase. La frecuencia, ν , el número de oscilaciones que pasan por un punto dado por segundo, es justamente el inverso del periodo.

Como vemos, las ondas se caracterizan por su frecuencia o su longitud de onda, y se clasifican en función de los valores de dichas magnitudes físicas. El conjunto completo de frecuencias constituye el denominado espectro electromagnético (Figura 2.2), que se divide en las siguientes

zonas (por orden de frecuencia creciente, o de longitud de onda decreciente): ondas de radio, microondas, infrarrojo, luz o espectro visible, ultravioleta, rayos X, y rayos gamma.[14]

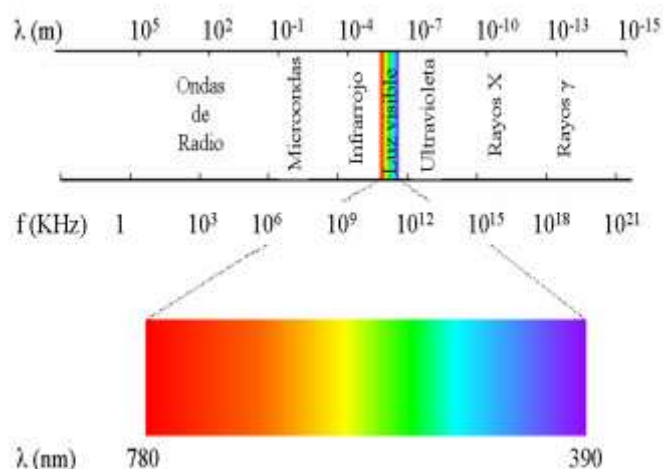


Figura 3. Espectro electromagnético[15][14]

En la Tabla 1 se agrupan de forma resumida los intervalos de variación de las distintas regiones del espectro electromagnético en frecuencias, longitudes de onda y energías.

Como vemos, el último intervalo se superpone con el de los rayos X. De hecho, los rayos X se distinguen de los rayos gamma por su origen, no por su frecuencia. Los primeros proceden de transiciones electrónicas, y los segundos de transiciones entre niveles de energía nucleares. Los rayos gamma son emitidos, por tanto, por sustancias radiactivas.

Tabla 1 Intervalos de frecuencia, longitud de onda y energía de las regiones del espectro electromagnético.

Tipo de radiación ν (Hz)	λ (nm)	E (eV)
------------------------------	----------------	--------

Ondas de radio	10^9	$3 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^{-6}$
Microondas	$10^9 - 3 \cdot 10^{11}$		
Infrarrojo		$3 \cdot 10^8 - 10^6$	$4 \cdot 10^{-6} - 1.2 \cdot 10^{-3}$
Visible	$3 \cdot 10^{11} - 3.84 \cdot 10^{14}$		
Ultravioleta		$10^6 - 780$	
	$3.84 \cdot 10^{14} - 7.65 \cdot 10^{14}$	$780 - 390$	$1.2 \cdot 10^{-3} - 1.7$
		$390 - 10$	$1.7 - 3.2$
	$7.65 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$		$3.2 - 120$
Rayos X	$3 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{19}$	$10 - 0.006$	$120 - 2.4 \cdot 10^5$
Rayos gamma	$3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{22}$	$0.1 - 10^{-5}$	$10^4 - 10^8$

Tabla 1. Longitud de onda de algunas señales[14]

El espectro visible se subdivide a su vez en diferentes intervalos asociados a los colores que percibimos, cuyos límites se dan en la Tabla 1.

Color	ν (10^{12} Hz)	λ (nm)
Rojo	384 – 482	780 – 622
Naranja		
Amarillo	482 – 503	622 – 597
Verde		
Azul	503 – 520	597 – 577
	520 – 610	577 – 492
Violeta	659 – 769	455 – 390

Tabla 2. Longitud de onda luz visible[14]

Lo que llamamos luz blanca es una mezcla más o menos uniforme de todos los colores. El Sol y las estrellas son fuentes de luz visible, al igual que las lámparas que utilizamos para iluminarnos. Esta luz incide sobre los objetos, de tal manera que una parte de ella se absorbe y otra se refleja. El color con el que los vemos es el de la luz reflejada. Un

objeto negro es, por tanto, el que absorbe todos los componentes de la luz, y uno blanco, el que las refleja todas.

Un sistema molecular puede tener diferentes tipos de energía:

- Energía rotacional, asociada al movimiento de rotación de las moléculas alrededor de su centro de gravedad.
- Energía vibracional, debida a las vibraciones de los átomos respecto a su posición de equilibrio.
- Energía electrónica, que depende de las posiciones medias de los electrones respecto a los núcleos.
- Otras.

Todos los estados electrónicos tienen su correspondiente estructura asociada de niveles de energía vibracionales y rotacionales. La radiación electromagnética provoca transiciones entre los niveles de energía cuantizados del sistema material, lo que da lugar al espectro de dicho sistema, que es, por tanto, el reflejo de la estructura de niveles de energía cuantizados que tienen sus átomos o moléculas. Los distintos tipos de energía de los sistemas moleculares son, por fortuna, de un orden de magnitud bastante diferente, por lo que las transiciones entre los correspondientes niveles de energía generan espectros comprendidos en zonas distintas de frecuencia. La espectroscopía se define como la ciencia que estudia las transiciones que se producen entre esos estados cuánticos, inducidas por la radiación electromagnética.

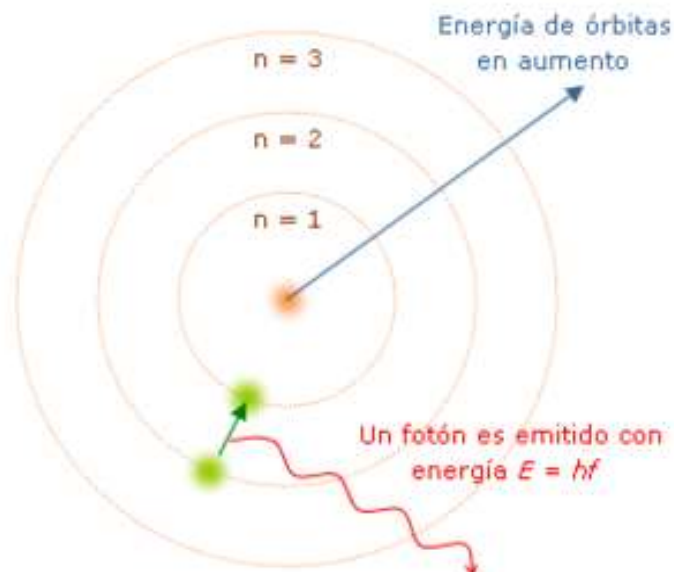


Figura 4. Niveles de energía[16][14]

A continuación describimos los diferentes procesos de desactivación de los estados electrónicos excitados de las moléculas poliatómicas, suponiendo que la activación de los mismos se produce mediante absorción de radiación.

Una molécula en un estado electrónico excitado puede desactivarse emitiendo espontáneamente radiación electromagnética; se recoge así el espectro de emisión, que proporciona información complementaria a la del espectro de absorción sobre la estructura de niveles de energía de la molécula. Pero esta no es la única posibilidad, ya que con los procesos de desactivación radiactiva compiten, además, los de desactivación colisional, ocasionando un ensanchamiento adicional de las bandas espectrales. En la Figura 2.3 se representan esquemáticamente todos estos procesos, en lo que se conoce como diagrama de Jablonski. (Nota: no se han considerado los niveles rotacionales para simplificar el esquema).[14]

La molécula está inicialmente en su estado electrónico fundamental, que es un estado singlete y que representamos de la forma S_0 . Por encima tiene otros estados electrónicos de la misma multiplicidad, que denotamos como S_1 , S_2 ,..., por orden creciente de energía, así como estados de diferente multiplicidad, que supondremos todos tripletes y que representamos de la forma T_1 , T_2 ,... Las energías electrónicas de los estados tripletes son inferiores a las de sus correspondientes estados singletes, de acuerdo con las reglas de Hund.[14]

El proceso de absorción de radiación, controlado por las reglas de selección y el principio de Franck-Condon, lleva la molécula a uno de los niveles vibracionales excitados de un estado electrónico superior. Supondremos que la molécula pasa así al estado singlete excitado más bajo, S_1 . La absorción de radiación ($S_1 \leftarrow S_0$) es rápida, se produce en unos 10^{-15} s, y va seguida de una serie de procesos de desactivación más lentos mediante los cuales la molécula vuelve al estado electrónico fundamental. Veamos cuáles son estos procesos.[14]

Una vez se encuentra en el estado electrónico excitado, la molécula comienza a vibrar, o sea, los átomos empiezan a oscilar respecto a sus posiciones de equilibrio, con las frecuencias características de dicho estado. Estas vibraciones se desvanecen por las colisiones con otras moléculas, a las que la molécula en cuestión transfiere su exceso de energía vibracional. Este proceso de relajación vibracional porta a la molécula al nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado. Pueden acontecer entonces varios procesos de desactivación. En primer lugar, las colisiones térmicas pueden seguir afectando a la molécula en el estado electrónico excitado y provocar

su completa desactivación al estado electrónico fundamental. Esta desactivación (quenching) colisional se denomina conversión externa. Las colisiones pueden derivar, asimismo, en una reacción química, lo que abre las puertas al campo de la fotoquímica, que se ocupa del estudio de los procesos químicos inducidos por la radiación.[14]

La molécula en el estado excitado singlete S_1 puede desactivarse también, sin necesidad de colisionar con otras, de diversas maneras. Una posibilidad es que transfiera su exceso de energía electrónica de forma isoenergética a un nivel vibracional muy energético del estado electrónico fundamental, S_0 . Este proceso se denomina conversión interna. Esta nomenclatura hace referencia, en general, a las transiciones energéticas no radiativas entre estados electrónicos de la misma multiplicidad, inducidas por los términos de acoplamiento electrónico despreciados en la aproximación de Born-Oppenheimer. La conversión interna prosigue entonces con la relajación vibracional hasta el nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental. También puede tener lugar una transición no radiativa a un nivel vibracional excitado del primer estado electrónico triplete T_1 . Este proceso recibe el nombre de cruce entre sistemas, y está inducido generado por el acoplamiento espín-órbita entre estados electrónicos de diferente multiplicidad. También aquí el proceso está acompañado de la consiguiente relajación vibracional.

Tanto la conversión interna como el cruce entre sistemas requieren que haya una elevada densidad de niveles de energía vibracionales en los correspondientes estados electrónicos (S_0 y S_1 en la conversión interna, y S_0 y T_1 en el cruce entre sistemas), puesto que ambos procesos son isoenergéticos. Cuando está favorecida, la conversión interna es rápida, requiriendo un tiempo del mismo orden que el de la relajación vibracional (10^{-14} - 10^{-12} s). El cruce entre sistemas es, sin embargo, más lento, puesto que está limitado por el acoplamiento espín-órbita, y requiere un tiempo del orden de 10^{-8} s si las condiciones energéticas son favorables. La eficacia de este proceso aumenta si la molécula contiene átomos pesados, ya que estos átomos favorecen el acoplamiento espín-órbita.[14]

Como ya hemos dicho, estos mecanismos de desactivación no radiativos compiten con la propia desactivación radiativa de la molécula, que da origen a su correspondiente espectro de emisión fluorescente o fosforescente. La emisión espontánea de radiación recibe el nombre, en general, de luminiscencia. Cuando procede de un estado electrónico con la misma multiplicidad que el fundamental, ambos singletes en nuestro caso, se denomina fluorescencia; por el contrario, cuando la emisión se debe a una

transición entre estados electrónicos con diferente multiplicidad, prohibida en principio por la regla de selección de espín, se denomina fosforescencia. [17]

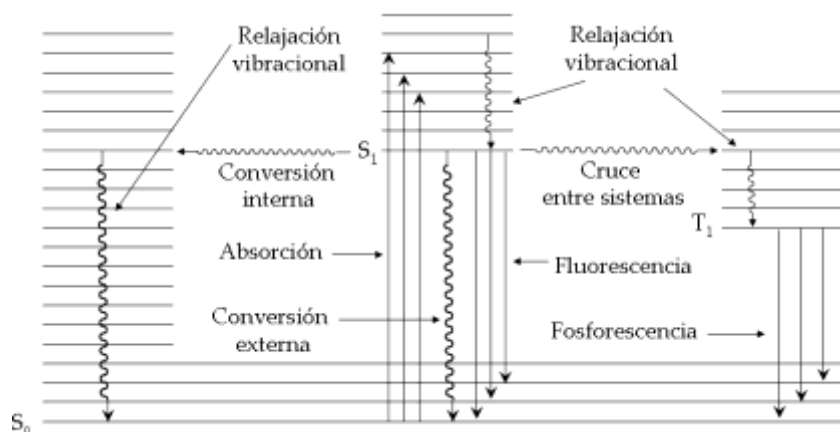


Figura 5. Procesos de desactivación de estados electrónicos excitados: diagrama de Jablonski.[14][16]

• PROCESOS REDOX

Una importante clase de titulaciones es la titulación de reducción-oxidación, o "redox", en la que reaccionan un agente oxidante y un agente reductor. Una oxidación se define como una pérdida de electrones cedidos a un agente oxidante (que se reduce) para dar un estado de oxidación más alto o más positivo, y la reducción se define como una ganancia de electrones donados por un agente reductor (que se oxida), para dar un estado de oxidación más bajo, o más negativo.

Se podrán comprender estas reacciones a partir de un conocimiento de las celdas electroquímicas y de los potenciales de electrodo. En este capítulo se explican las celdas electroquímicas, los potenciales de electrodo estándar, la ecuación de Nernst (que describe los potenciales de electrodo) y las limitaciones de estos potenciales. En el capítulo 13 se expone la potenciometría, que es el uso de las mediciones de potencial para determinar la concentración, incluyendo el electrodo de Ph de vidrio y los electrodos selectivos de iones. En el capítulo 14 se describen las titulaciones redox y las titulaciones potenciométricas, en las que se usan mediciones potenciométricas para detectar el punto final. También se repasa el balanceo de reacciones redox, ya que esto es necesario para los cálculos volumétricos. Es posible que el lector desee revisar este material ahora.[13]

• ESPECTROFOTOMETRÍA

En los métodos espectrométricos, la muestra en solución absorbe radiación electromagnética procedente de una fuente adecuada, y la cantidad absorbida se relaciona con la concentración del analito en la solución. Una solución que contenga iones cobre(II) es azul porque absorbe el color complementario, el amarillo, de la luz blanca, y transmite la luz azul restante. Cuanto más concentrada

sea esa solución de cobre, más Luz amarilla absorbe, y el color azul que resulta en la solución se hace más intenso. En un método espectrométrico, se mide la cantidad de esta luz amarilla que se absorbe y que se relaciona con la concentración. Se podrá comprender mejor la espectrometría de absorción en la medida que se comprenda el espectro electromagnético y la forma en que las moléculas absorban la radiación.[13][18]

- **VOLTAMPEROMETRÍA**

La voltamperometría es esencialmente una electrólisis a microescala usando un microelectrodo de trabajo (por ejemplo, un alambre de platino). Como lo indica el nombre, se trata de una técnica de corriente-voltaje. El potencial del microelectrodo de trabajo se varía (se barre lentamente) y la corriente resultante se registra como una función del potencial aplicado. El registro se llama voltamperograma. Si hay una especie electroactiva (reducible u oxidable), se registrará una corriente cuando el potencial aplicado se vuelva suficientemente negativo o positivo para que esa especie se electrolice [por convención, una corriente catódica (reducción) es (+) y una corriente anódica (oxidación) es (-)]. Si la solución se encuentra diluida, la corriente alcanzará un valor límite porque el analito sólo se puede difundir hacia el electrodo y electrolizarse con una rapidez finita, dependiendo de su concentración. Más adelante se verá que la corriente límite es proporcional a la concentración de la especie. El microelectrodo restringe la corriente a unos cuantos microamperios o menos, y por tanto en la mayoría de las aplicaciones la concentración de la sustancia de prueba en solución permanece esencialmente sin cambio después de haberse registrado el voltamperograma.[13][8][9]

- **REDISOLUCIÓN ANÓDICA.**

El análisis electroquímico permite entender el enfoque electrónico al que debemos llegar, es por esto que el análisis electroquímico estudia los cambios químicos que producen una corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas. El análisis electroquímico se subdivide en varios métodos analíticos el método a usar es la voltamperometría de redisolución anódica que es básicamente la medición de corriente límite de difusión controlada entre un electrodo indicador, un electrodo de referencia y electrodo de prueba, cuando se mantiene un potencial fijo entre electrodos, es decir estudia la composición de una solución, mediante la relación de corriente –potencial obtenidas de una celda electroquímica. Para ello es importante comprender las características del electrodo de muestra y referencia.

Por otra parte, la instrumentación electrónica da importancia al comportamiento ideal que debe tener el prototipo, para ello es necesario comprender los conceptos teóricos en los que se rige esta área. [8][3][10]

- **USO DE MATERIALES CARBONOSOS EN ELECTROQUÍMICA**

La gran variedad de aplicaciones de los materiales carbonosos se debe a su versatilidad, producto de las diferencias en sus características estructurales y químicas como:

- Alto contenido de carbono elemental en estado de hibridación sp^2 ordenado, al menos, en forma bidimensional.
- Formación de interacciones físicas o químicas con un amplio espectro de sustancias.
- Facilidad para combinarse con otros elementos (principalmente oxígeno) y formar una variedad de complejos superficiales.
- Presencia de sitios en la superficie con características ácidas, básicas y óxido-reductoras.
- Influencia del contenido de heteroátomos sobre las propiedades químicas de la superficie.
- Fuerte interacción entre los heteroátomos y la superficie ya que sólo pueden ser removidos a expensas de cierta pérdida de carbono.
- Formación de complejos superficiales de oxígeno, el cual es el heteroátomo más comúnmente encontrado en la superficie de los materiales carbonosos.
- A mayor contenido de oxígeno, mayor es la superficie del material carbonoso que se comporta como esos complejos, sobre todo en términos de adsorción.
- Variación de las propiedades con el tiempo.

Dentro de los materiales carbonosos se destacan los aerogeles y xerogeles de carbono, los cuales son obtenidos por la carbonización de aerogeles orgánicos, preparados por la policondensación de monómeros orgánicos utilizando el proceso sol – gel, el cual permite controlar las características texturales por la modificación de las condiciones de síntesis, obteniéndose materiales versátiles y con formas diversas (monolitos, esferas, polvos, películas delgadas, entre otras). La primera síntesis de estos materiales fue realizada por Pekala y colaboradores a partir de resorcinol y formaldehído, utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas para el secado de los geles húmedos y pirolizando los geles secos a 1323 K en atmósfera inerte. [19][20]

• XEROGEL DE CARBONO

La estructura de los xerogeles de carbono consta de una red de partículas primarias de tamaño nanométrico (entre 3 y 25 nm), interconectadas por fuerzas de Van der Waals. La microporosidad se asocia con la estructura intraparticular, mientras que la mesoporosidad y macroporosidad se asocian a la estructura interparticular.

Los aerogeles y xerogeles de carbono son materiales obtenidos por la carbonización de aerogeles orgánicos, preparados por la policondensación de monómeros orgánicos utilizando el proceso sol – gel, el cual permite controlar las características texturales por la modificación de las condiciones de síntesis, obteniéndose materiales versátiles y con formas diversas (monolitos, esferas,

polvos, películas delgadas, entre otras). La primera síntesis de estos materiales fue realizada por Pekala y colaboradores a partir de resorcinol y formaldehído, utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas para el secado de los geles húmedos y pirolizando los geles secos a 1323 K en atmósfera inerte. [8][19]

- **LEY DE OHM**

Pues esta me indica una diferencia potencial de voltaje que aparece entre los extremos de un conductor determinado siendo proporcional a la intensidad de la corriente que circula.[17]

- **LEYES DE KIRCHHOFF**

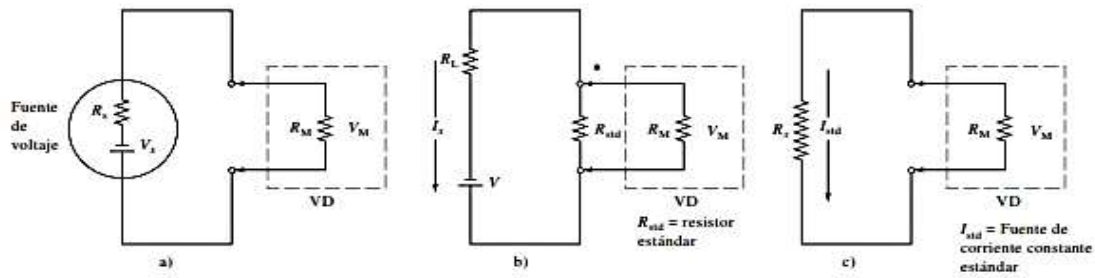
Estas leyes se basan en el principio de conservación de la energía y carga de un circuito.

Para la primera ley postula que la suma de las tensiones en un bucle de corriente cerrado es cero, describe que las resistencias son sumideros de potencia, mientras que las baterías son fuentes, para la segunda ley la suma algebraica de la diferencias de potencial a lo largo de cualquier camino cerrado del circuito es cero, esto implica que hay que asignar un signo a los voltajes a lo largo del lazo.

También se debe tener claro el funcionamiento de cada componente electrónico que se subdividen en componentes pasivos y activos. Los amplificadores son dispositivos que permiten realizar diversas operaciones matemáticas es por esto que son necesarios en el uso del diseño del dispositivo pues esto nos permitirá tener referencias de voltajes que se manejarán en el sistema. Por otra parte el oscilador de onda cuadrada se conoce como el modelo general de una señal digital, que posee una amplitud constante para cada repetición de su periodo fundamental. Esta señal pasa de su pico máximo de tensión a cero volts sin pasar por valores intermedios como sucede con señales senoidal, lo que se entiende como un 1 y 0 lógico respectivamente. Este tipo de señales son usadas como estímulos a otros sistemas.[21]–[24]

- **AMPLIFICACIÓN**

Para la adquisición de las señales es necesario conocer los métodos empleados por un sistema de medición (multímetro) para la medición de variables eléctricas:



Usos de un voltímetro digital. a) Medición del V_x de salida de una fuente de tensión. b) Medición de la corriente I_x con un resistor de carga R_L . c) Medición de la resistencia R_x del elemento resistivo de un circuito.

Figura 6. Medición mediante campo electromagnético [10]

En cada esquema, la lectura en la pantalla del medidor es V y la resistencia interna del voltímetro digital es R_M . La configuración que se muestra en la figura.1 se utiliza para determinar el voltaje V de una fuente de voltaje que tiene una resistencia interna R_x . [10][22]

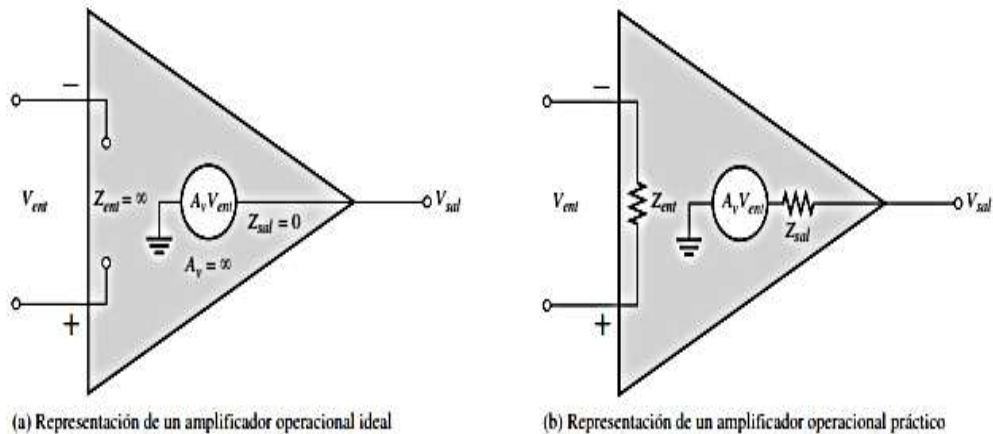


Figura.7 Amplificador operacional ideal [25][22]

• SEÑALES ANALÓGICAS Y DIGITALES

La señal analógica puede tomar cualquier valor de amplitud en cualquier valor de tiempo; la señal digital solo tendrá dos valores de amplitud (0 ,1) para unas muestras de tiempo puntuales.

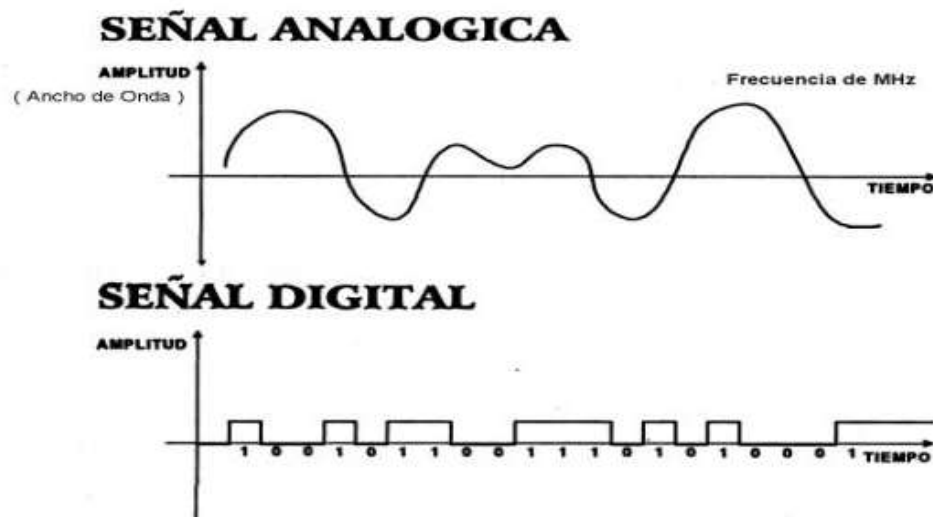


Figura.8 Señal analógica y digital[26][27]

Esto quiere decir que posee una infinidad de información por lo que procesar toda esta información resultaría imposible para un sistema de procesamiento convencional. Es por esto y dado a que la señal que se lee de los electrodos no presenta cambios bruscos en su estado se decide incorporar una sección de conversión analógica a digital con la cual empleando las técnicas pertinentes para la conversión de una señal, analógica; muestreo, cuantificación y codificación.

- **CONVERSOR ANALÓGICO DIGITAL**

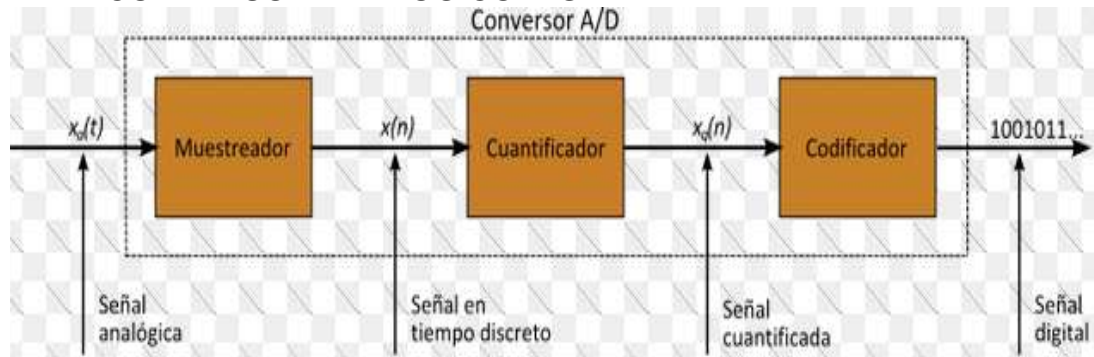


Figura.9 Conversor A/D[26][21][28]

El las características de un ADC siguen el siguiente fundamento:
Hay que definir con que exactitud será la conversión entre la señal analógica y la digital, para lo cual se define la resolución que ésta tendrá. Primero se define el número máximo de bits de salida (la salida digital). Este dato permite determinar el número máximo de combinaciones en la salida digital. Este número máximo está dado por: 2^n donde n es el número de bits. [26][28]

También la resolución se entiende como el voltaje necesario (señal analógica) para lograr que en la salida (señal digital) haya un cambio del bit menos significativo. (LSB). LSB significa: Least Significant Bit. Para hallar la resolución se utiliza la fórmula: $\text{Resolución} = \text{ViFS} / [2^n - 1]$, donde: [27][28]

- n = es el número de bits que tiene el **Convertidor Analógico Digital**
- ViFS = es el voltaje que hay que poner a la entrada del convertidor ADC, para obtener una conversión máxima (todas las salidas serán iguales a "1") [26][28]

A la salida de un ADC obtendremos el equivalente de la señal analógica en una señal digital (Discreta en el tiempo y en la amplitud) que estará representada por un paquete de 4 bits y representara la información presente en la señal analógica inicial de manera ideal.

• IMPRESORAS 3D

La impresión 3D existe desde los años 70, sin embargo no se introdujo en el ámbito educativo hasta el año 2000 y fue a través de centros de educación superior. Una de las pioneras fue la Universidad de Illinois, en 2002, donde se utilizó la tecnología de prototipado rápido para realizar un estudio experimental sobre la mejora de las capacidades espaciales de los estudiantes (Czapka, 2002). En 2009, en la Universidad del Estado de Georgia se introdujo un módulo sobre la tecnología de prototipado rápido dentro de la asignatura Ingeniería Gráfica (Wayne M. Johnson, 2009). En 2012, en la Universidad de Alabama y la Universidad de Nevada incorporaron la impresión 3D como un servicio más dentro de las bibliotecas, con el objetivo de atraer nuevos usuarios. [29]

En entornos preuniversitarios, destaca el proyecto KIDE iniciado por Dejan Mitrovic en Londres en el año 2009. Fue diseñado para los niños de las escuelas primarias y desde entonces ha realizado su actividad en varios países de todo el mundo. KIDE es un programa educativo que combina juegos creativos y talleres para desarrollar habilidades constructivas y de ingeniería de diseño en los niños a través del juego, y les permite proyectar y fabricar sus propios juguetes 3D en las escuelas. Se trata de un sistema completo, que incluye impresoras 3D con software sencillo y muchos juegos con tareas

Creativas. En el Reino Unido, el gobierno ha apostado, de forma clara, por esta tecnología. El Departamento de Educación de este país, ha incluido este tipo de tecnologías en el currículum, para que los alumnos las conozcan desde muy jóvenes. [29]

A pesar de que las tecnologías de impresión 3D han bajado de precio, para poder utilizarlas es necesario disponer de modelos 3D digitales; y aunque existen repositorios de modelos 3D, si queremos imprimir prototipos propios es necesario ser capaz de generarlos y editarlos. Los modelos 3D pueden realizarse de objetos de diseño personal o bien de elementos ya existentes, como puede ser el

patrimonio escultórico de una ciudad. En este segundo caso, una técnica para obtener un modelo 3D es la creación de objetos tridimensionales a partir de fotografías. Esta técnica en continuo desarrollo, es una alternativa al escáner láser, pero más económica (Torres, Arroyo, Romo, & De Haro, 2012). Existen varios programas con este tipo de funcionamiento (Photomodeller, Bundler, PMVS2, VisualSFM, Insight3D, AgiSoft PhotoScan, Pix4D, Microsoft Photosynth, 123D Catch, ReCap 360, etc.). De manera generalizada se dividen en tres grupos. Unos que trabajan con algoritmos individuales y resuelvan tareas específicas dentro del proceso de reconstrucción. Otros programas que crean un modelo 3D a partir de fotografías y por último programas online, donde se envían las imágenes por internet, se procesan de forma remota en “la nube” y de este modo se obtiene el modelo 3D. Algunos de estos programas son costosos y necesitan formación específica, sin embargo están apareciendo alternativas asequibles y de manejo sencillo. Para la realización del proceso que se describe en este trabajo se han utilizado dos programas gratuitos, diseñados para su uso en entornos educativos, que además son de manejo fácil e intuitivo y que realizan la labor de reconstrucción 3D en la nube: Autodesk 123D catch y Autodesk Recap 360.[29]

- **MÉTODOS NUMÉRICOS Y AJUSTE DE CURVAS**

Existen dos métodos generales para el ajuste de curvas que se distinguen entre sí al considerar la cantidad de error asociado con los datos. Primero, si los datos exhiben un grado significativo de error o “ruido”, la estrategia será obtener una sola curva que represente la tendencia general de los datos. Como cualquier dato individual puede ser incorrecto, no se busca intersecar todos los puntos. En lugar de esto, se construye una curva que siga la tendencia de los puntos tomados como un grupo. Un procedimiento de este tipo se llama **regresión por mínimos cuadrados**. [30]

Segundo, si se sabe que los datos son muy precisos, el procedimiento básico será colocar una curva o una serie de curvas que pasen por cada uno de los puntos en forma directa. Usualmente tales datos provienen de tablas. Como ejemplos se tienen los valores de la densidad del agua o la capacidad calorífica de los gases en función de la temperatura. La estimación de valores entre puntos discretos bien conocidos se llama **Interpolación**. [30]

Cuando los datos tienen errores sustanciales, la interpolación polinomial es inapropiada y puede dar resultados poco satisfactorios cuando se utiliza para predecir valores intermedios. Con frecuencia los datos experimentales son de este tipo. Cuando la tendencia general indica que valores altos de y están asociados con valores altos de x . A causa de la variabilidad en los datos, la curva oscila mucho en el intervalo entre los puntos. [30]

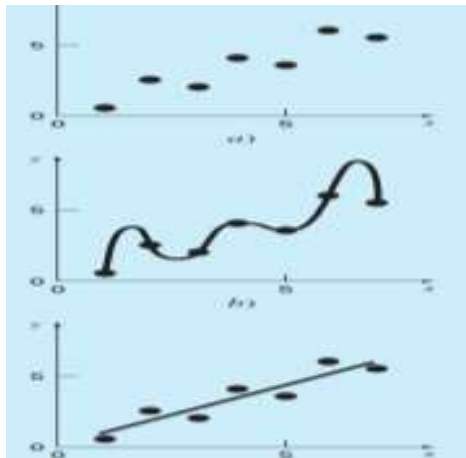


Figura 10. Datos dispersos[30]

Una manera para determinar la línea de la figura 10 es inspeccionar en forma visual los datos graficados y después trazar una “mejor” línea a través de los puntos. Aunque tales procedimientos “a ojo” apelan al sentido común y son válidos para cálculos “superficiales”, resultan deficientes por ser arbitrarios. Es decir, a menos que los puntos definan una línea recta perfecta (en cuyo caso la interpolación resultaría apropiada), diferentes analistas dibujarían líneas distintas.[30]

Para dejar a un lado dicha subjetividad se debe encontrar algún criterio para establecer una base para el ajuste. Una forma de hacerlo es obtener una curva que minimice la discrepancia entre los puntos y la curva. Una técnica para lograr tal objetivo, llamada regresión por mínimos cuadrados.[30]

El ejemplo más simple de una aproximación por mínimos cuadrados es ajustar una línea recta a un conjunto de observaciones definidas por puntos: $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$.

La expresión matemática para la línea recta es $y = a_0 + a_1x + e$ (**) donde a_0 y a_1 son coeficientes que representan la intersección con el eje y y la pendiente, respectivamente, e es el error, o diferencia, entre el modelo y las observaciones, el cual se representa al reordenar la ecuación ** como $e = y - a_0 - a_1x$

Así, el error o residuo es la discrepancia entre el valor verdadero de y y el valor aproximado, $a_0 + a_1x$, que predijo la ecuación lineal.[30]

La estrategia que mejor resultado permite consiste en minimizar la suma de los cuadrados de los residuos entre la y medida y la y calculada con el modelo lineal

$$S_r = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{medida}} - y_{i,\text{modelo}})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1x_i)^2$$

Para determinar los valores de a_0 y a_1 se deriva con respecto a cada uno de los coeficientes:

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_0} = -2 \sum (y_i - a_0 - a_1 x_i)$$

$$\frac{\partial S_r}{\partial a_1} = -2 \sum [(y_i - a_0 - a_1 x_i) x_i]$$

Observe que hemos simplificado los símbolos de la sumatoria; a menos que se indique otra cosa, todas las sumatorias van desde $i = 1$ hasta n . Al igualar estas derivadas a cero, se dará como resultado un S_r mínimo. Si se hace esto, las ecuaciones se expresan como

$$0 = \sum y_i - \sum a_0 - \sum a_1 x_i$$

$$0 = \sum y_i x_i - \sum a_0 x_i - \sum a_1 x_i^2$$

Ahora, si observamos que

$$\sum a_0 = n a_0$$

, expresamos las ecuaciones como un conjunto de dos ecuaciones lineales simultáneas, con dos incógnitas (a_0 y a_1)

$$n a_0 + \left(\sum x_i \right) a_1 = \sum y_i$$

$$\left(\sum x_i \right) a_0 + \left(\sum x_i^2 \right) a_1 = \sum x_i y_i$$

Éstas se llaman ecuaciones normales, y se resuelven en forma simultánea

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}$$

Donde \bar{y} y \bar{x} son las medias de y y x , respectivamente.[30]

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Llevar a cabo el diseño y la implementación de un sistema electroquímico que permita la determinación de algunos metales pesados en agua, mediante la técnica de voltamperometría de redisolución anódica.

3.2. Objetivos específicos

- Diseñar un circuito de acondicionamiento para la adquisición de una señal de baja tensión proporcionada por los electrodos
- Implementar una técnica de montaje en la cual se realice un acople de los electrodos al sistema electrónico.

- Implementar el uso de electrodos de xerogeles de carbón en la determinación de metales pesados en agua.
- Realizar el proceso de voltamperometría de redisolución anódica en un entorno controlado con el diseño realizado en los objetivos anteriores, de modo que sea posible establecer la eficiencia del sistema.

4. INTRODUCCIÓN

El avance tecnológico ha permitido evaluar cada vez de manera eficiente variables físicas mediante la instrumentación, con la industrialización y la generación de residuos contaminantes al entorno la evaluación, monitoreo y regulación de estos es indispensable para la conservación de los ecosistemas y la salud humana.

El organismo humano es 70% agua, nuestra vida demanda cada vez mayor cantidad de este vital liquido, por el desarrollo industrial la contaminación de las fuentes hídricas va en aumento, por lo que cada día surgen nuevas estrategias de evaluar, prevenir y revertir la contaminación en el agua que consumimos. Particularmente encontramos que el agua que entra en contacto con el ser humano debe estar sometida a una regulación de metales pesados, esto por el alto grado de contaminación que representa una pequeña concentración de ellos no natural, el control se debe ejercer en las corrientes que son adquiridas por el hombre como en las que salen de las actividades que realiza, especialmente en las industriales.

Un metal pesado en estado natural con las concentraciones reguladas por el ciclo de cada material, no representan un riesgo para un organismo vivo, pero la influencia del hombre altera las concentraciones, lo que convierte el material y el entorno en que se encuentra en lugares tóxicos para todo organismo vivo.

Con I+D cada día la ingeniería y la ciencia trabajan encarecidamente en nuevas medidas, la instrumentación con sus avances entrega nuevos prototipos que permiten un mayor alcance a la hora de trabajar en una o varias variables físicas.

La instrumentación electrónica permite emplear fundamentos de ingeniería para que la información se presente de forma ordenada, clara y pronta.

El análisis químico se ha convertido en una afanosa tarea, establecer materiales químicos presentes en una muestra es un trabajo que la electrónica quiere abarcar cada vez de manera más eficiente. La electroquímica es un método que cada vez está más representado por aplicaciones en sector del análisis.

La voltamperometría es una técnica electroquímica efectiva, emplea voltajes y corrientes sincronizados para evaluar los materiales y concentraciones.

Esta investigación incorporó la voltamperometría para realizar una evaluación in situ de 4 metales pesados, de modo que el prototipo facilite la detección de estos materiales, su instrumentación está compuesta por una arreglo de 3 electrodos en el cual el de trabajo es un electrodo de xerogel de carbono, un meta material que posee una alta conductividad y alta resistencia, su incorporación junto con electrodo de AGAg-Cl y un contra electrodo de grafito.

5. MATERIALES Y HERRAMIENTAS

5.1. Materiales

Los materiales principales que se han empleado en este trabajo de investigación y prototipado son los siguientes:

- Electrodo Ag/AgCl
- Muestras estándares para calibración química
- Grafito de alta pureza
- Xerogel de carbono
- Línea de conexión (UTP)
- Elementos electrónicos pasivos(Resistencias, Capacitores)
- Amplificadores ADXX
- Amplificadores LF353
- Zondas de conexión

5.2. Herramientas

- Multímetro
- Fuentes DC
- Osciloscopio
- Generador de señales
- Impresora 3D

6. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA

6.1. Primera fase: planteamiento

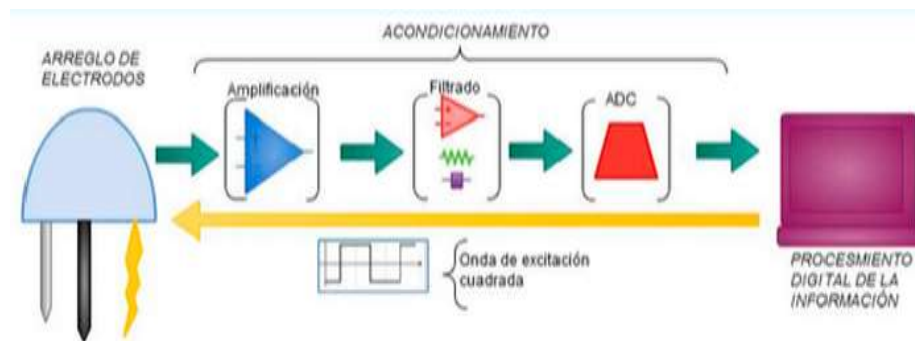


Figura 11. Proceso de adquisición del sistema

En la figura anterior se puede visualizar el modelo que seguirá el funcionamiento del prototipo. Cada sección es determinante en la determinación de los materiales.

6.1.1. Sistema de electrodos

Sistema de dos electrodos

En los sistemas de dos electrodos, la corriente o el potencial son aplicados a través del electrodo de referencia y el de trabajo, tal como se indica en la figura siguiente.

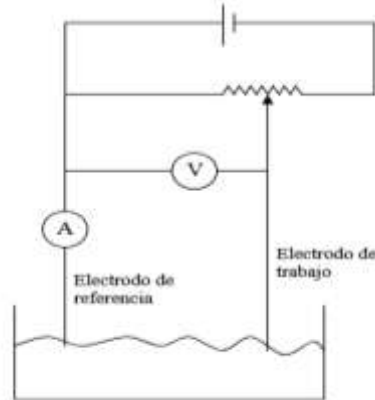


Figura 12. Sistema de dos electrodos[31]

Aunque el electrodo de referencia suele escogerse de alto grado de no polarizabilidad, el paso de densidades de corriente elevadas provoca la aparición, en este electrodo, de un sobrevoltaje que, evidentemente, desvirtúa la utilización del electrodo como referencia. Aparte de ello, y debido a la resistencia eléctrica presentada por la disolución, la diferencia de potencial empleada no se aplica toda a la interface del electrodo de trabajo, sino que existe una pérdida óhmica a lo largo de la disolución, que origina que el voltaje real existente en la interface sea inferior al voltaje aplicado según [31]

$$E_{\text{real}} = E_{\text{apl.}} - I \cdot R$$

Dónde

E_{real} : caída de tensión en electrodo de trabajo

$E_{\text{apl.}}$: diferencia de potencial aplicada entre electrodos

$I \cdot R$: caída de tensión en la disolución

Por todo ello, es más conveniente utilizar un sistema de tres electrodos, contraelectrodo o electrodo auxiliar, electrodo de referencia y electrodo de trabajo, por medio del cual se evita la polarización del electrodo de referencia, ya que por él no pasa

corriente, puesto que el voltímetro empleado en la lectura debe tener una impedancia de entrada muy elevada (ver Figura 13).[31]

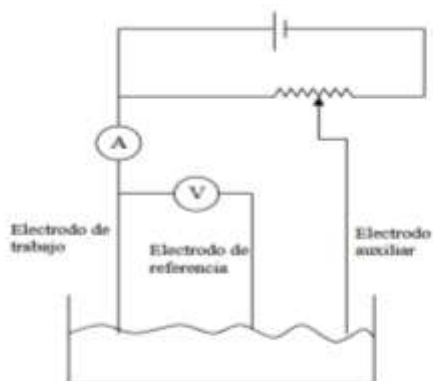


Figura 13. Sistema de tres electrodos[31]

Sistema de tres electrodos

El electrodo de referencia debe mantener una potencial constante para funcionar como tal. Sin embargo, tan pronto como una corriente lo atraviesa, éste queda polarizado, lo que significa que su potencial varía con la corriente. Por lo tanto, ninguna corriente debe atravesar al electrodo de referencia. Por ello es necesario introducir un tercer electrodo (auxiliar) que proporcione la corriente necesaria para polarizar al electrodo de trabajo a la tensión deseada sin tener que utilizar el electrodo de referencia para realizar ésta misión (Figura 3). Éste quedará conectado a un amplificador con una corriente de polarización muy baja y resistencia de entrada muy alta procurando que la corriente que lo atraviesa sea mínima. [31]

Los electrodos son quienes entran en contacto con el analito, es decir la solución que contiene los metales, de modo que estos electrodos serán quienes incorporen la señal de excitación para generar un proceso ReDox, así como también cumplen la tarea de adquirir la señal de corriente que genere un desprendimiento de electrones.

En este caso los electrodos que se han empleado se describen a continuación:

➤ Electrodo de trabajo

Uno de los tres electrodos es el de trabajo, cuyo potencial se hace variar, Sus dimensiones se conservan de tamaño reducido con el objetivo de intensificar su tendencia a ser polarizado. Para este caso se emplea un electrodo de xerogel de carbono.



Figura 24. Electrodo de Aerogel de carbono

El electrodo como se especificó anteriormente es de tamaño reducido, sus dimensiones oscilan entre 0,4 mm a 1 cm de longitud, con 3 a 4 mm de diametro.

La estructura de los aerogeles de carbono consta de una red de partículas primarias de tamaño nanométrico (entre 3 y 25 nm), interconectadas por fuerzas de Van der Waals. La microporosidad se asocia con la estructura intraparticular, mientras que la mesoporosidad y macroporosidad se asocian a la estructura interparticular. El desarrollo de estas características porosas es producto del control de las condiciones de síntesis, secado y carbonización, lo cual permite el diseño de las características físicas, químicas y mecánicas del material y hace posible su uso en diferentes aplicaciones como capacitores de doble capa eléctrica, electrodos para celdas de combustibles, adsorbentes, soportes para catalizadores o aislantes térmicos y acústicos.

Fabricación

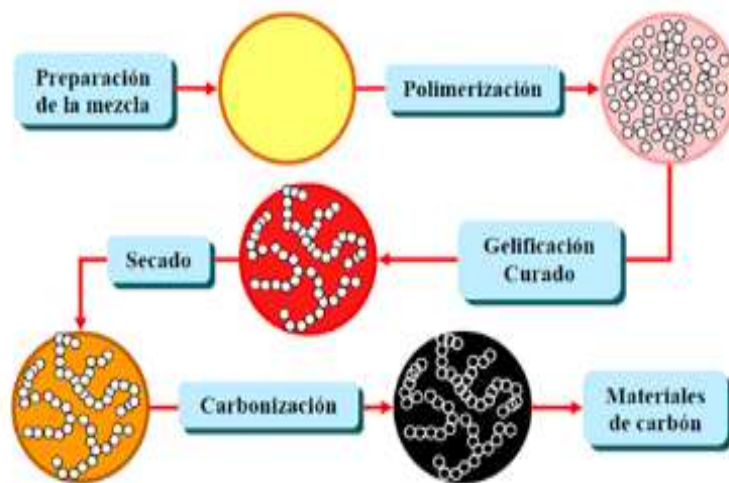


Figura 25. Proceso de fabricación de electrodo aerogel

➤ Electrodo de referencia

El electrodo de referencia empleado es uno de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), cuyo potencial permanece constante durante todo el experimento. Este electrodo posee el potencial de referencia respecto al de trabajo con el se realiza el proceso electroquímico.

La adquisición de este electrodo se hizo mediante la compañía extranjera Metrohm;

Esta compañía lleva a cabo la fabricación y venta de implementos para electroquímica, entre los que encontramos los electrodos de Ag/AgCl .



Figura 26. Empaque de electrodo de plata cloruro de plata

Este electrodo requiere un alto cuidado ya que su estructura de soporte está fabricada en vidrio, sus puntos clave son sus dos extremos;



Figura 27. Electrodo Ag/AgCl

El extremo con el recubrimiento verde será el encargado de realizar la conexión a su circuito de control.

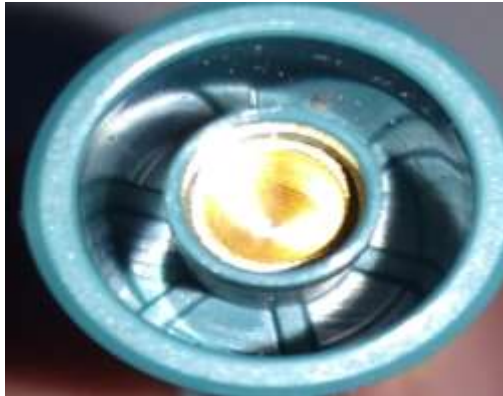


Figura 28. Conexión

Para lo cual el fabricante provee una línea de conexión como la siguiente:



Figura 29. Línea de conexión electrodo

El extremo restante con terminación reducida es el que entra en contacto con el analito, su material es semi-permeable.



Figura 30. Punta Semipermeable Ag/AgCl

La cavidad interna del electrodo debe ser cargada con una solución que provee el fabricante, para el empleo del electrodo se debe llenar completamente, y al finalizar su uso debe limpiarse con un material neutro y almacenarse adecuadamente.

El electrodo para su empleo debe estar como se muestra a continuación:

➤ **Electrodo auxiliar (contra-electrodo)**

El electrodo auxiliar en este caso es un electrodo de grafito de alta pureza, el cual simplemente conduce la electricidad desde la fuente de la señal, a través de la solución, hasta el electrodo de trabajo.

Un proceso electroquímico requiere la implementación de ciertos circuitos de excitación, control, acondicionamiento y lectura. Los diseños que se plantean en las referencias tenidas en cuenta como el archivo [32], sugiere algunos modelos para el proceso.

6.1.2. Señal de excitación

La señal de excitación puede variar según lo expresa [32], donde encontramos que las señales de excitación pueden ser como las que se muestran a continuación;

De las anteriores la señal que se emplea es una señal cuadrada escalonada, la cual posee una frecuencia de 200Hz, una amplitud de escalón de 60mV, por lo que un barrido con máximo de 1V tardará 0.5 segundos.

La señal de excitación lleva a cabo el proceso de excitación empleando una disolución y una re-disolución contigua. Esto garantizará que los electrones que se transfieren en el primer ciclo de la señal, retornen a su orbital de origen y el análogo conserve sus propiedades.

La señal escalonada cuadrada se genera empleando los amplificadores operacionales, de donde la señal final será la suma analógica de una **señal cuadrada** con una **onda escalonada**. Los principios electrónicos para la implementación de estos circuitos siguen las indicaciones del documento [25].

- Señal cuadrada: Esta señal es la que fija las cualidades fundamentales de la señal de excitación, el periodo fundamental de esta señal es de 50ms. La amplitud de este escalón es de 10mV, esta señal parte del origen de manera que su periodo fundamental poseerá medio ciclo en un valor de carácter positivo y la mitad restante del tiempo un componente negativo.

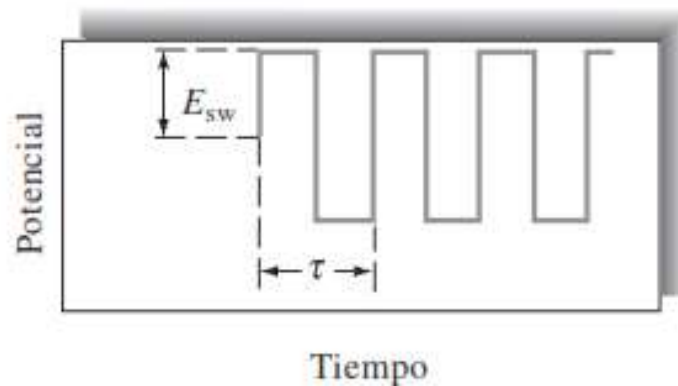


Figura 31. Señal de excitación[10]

- Señal escalonada: Esta señal es la que posee la característica escalonada, las dos señales deben estar en fase, por lo que su periodo fundamental también de 50ms. Esta señal parte del origen con una amplitud de 50 mV.

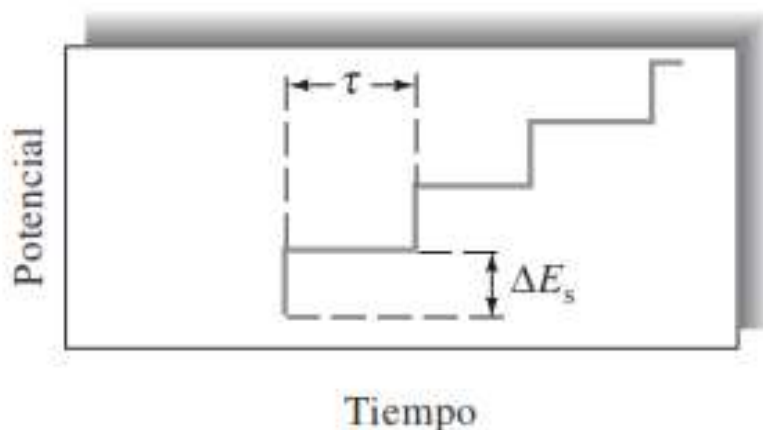


Figura 32. Señal de excitación[10]

De la suma de estas dos señales se tendrá una señal, considerando condiciones ideales como la siguiente

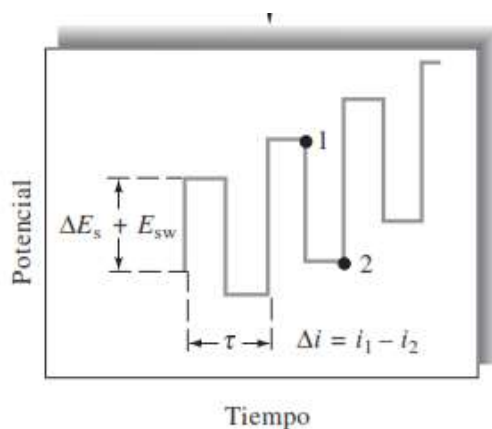


Figura 33. Señal de excitación resultante[10]

6.1.3. Amplificación

De un proceso de análisis electroquímico como el que se emplea, entrega en el electrodo de trabajo una corriente de baja intensidad, por el orden de los μA , a razón de, los electrones que se desprenden con la estimulación de la onda cuadrada, ahora bien este electrodo de trabajo debe contar con un circuito convertidor de corriente a voltaje y además de eso un circuito amplificador de tensión, que permita elevar los niveles de voltaje de modo que sea posible procesar la información.

6.1.4. Procesamiento numérico de los datos

El procesamiento es la parte del trabajo en la cual se extrae la información proporcionada de la electrólisis, de modo que se establezca en proporción a las señales del voltamograma los elementos y sus cantidades, presentes en el analito.

Para el análisis de los datos se emplean estrategias de ajuste que permiten estimar una curva recta que esté lo más cerca posible de los obtenidos.

6.2. Segunda fase: implementación

6.2.1. Caracterización del electrodo de trabajo

En primera instancia se desea conocer las propiedades eléctricas del electrodo de xerogel de carbono, algunas de sus características se describieron anteriormente en el archivo, de modo que nuestro procedimiento corroborará algunas de estas.

Resistencia

Inicialmente se evaluará con la ayuda de un óhmetro la resistencia de este material en un electrodo de prueba.

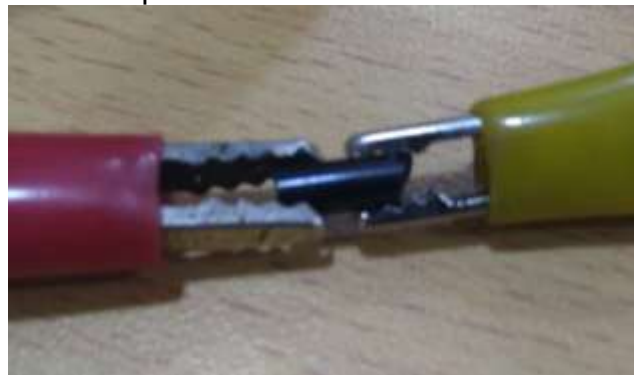


Figura 34. Caracterización del electrodo

De la medición anterior se dedujo en promedio que la resistencia de un electrodo cilíndrico, de xerogel de carbono con dimensiones 3mm diámetro / 7 mm longitud, tiene entre 6 a 9 ohmios de resistencia, lo que prueba sus altos niveles de conductividad.



Figura 35. Resistencia del electrodo

Respuesta a señales de alta y baja frecuencia

El electrodo fue sometido a señales, en las cuales se varió únicamente su frecuencia, con esto se pretende identificar las cualidades de atención en el caso en que se den para cada frecuencia.



Figura 36. Señal al electrodo

La información que se muestra en la figura anterior corresponden a la primera señal que se empleó en el electrodo de xerogel de carbono, a continuación se presenta la señal leída del electrodo



Figura 37. Señal a la salida del electrodo

Como se visualiza en la imagen anterior, las propiedades de la señal se conservan, por lo que a esta frecuencia el material no muestra actividad reactiva (capacitiva o inductiva).

De la misma forma que con la señal anterior se anexan pruebas con las demás frecuencias empleadas:



Figura 38. Señal de mayor frecuencia al electrodo

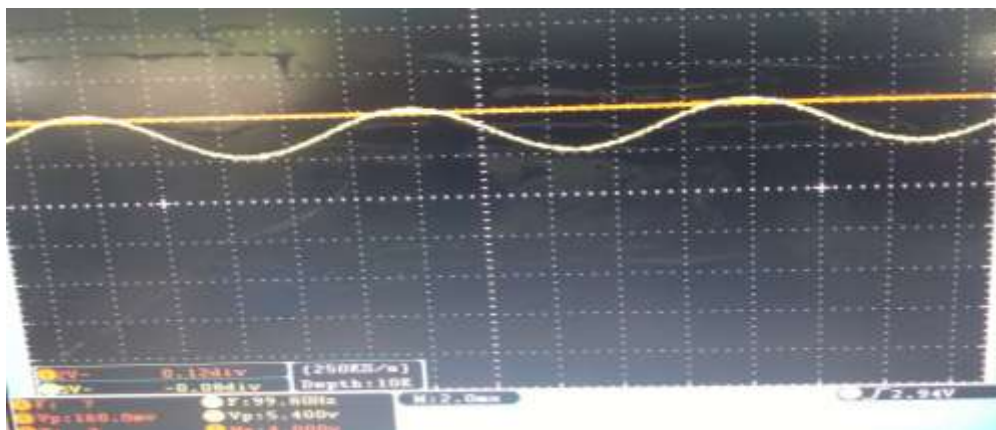


Figura 39. Respuesta del electrodo 2

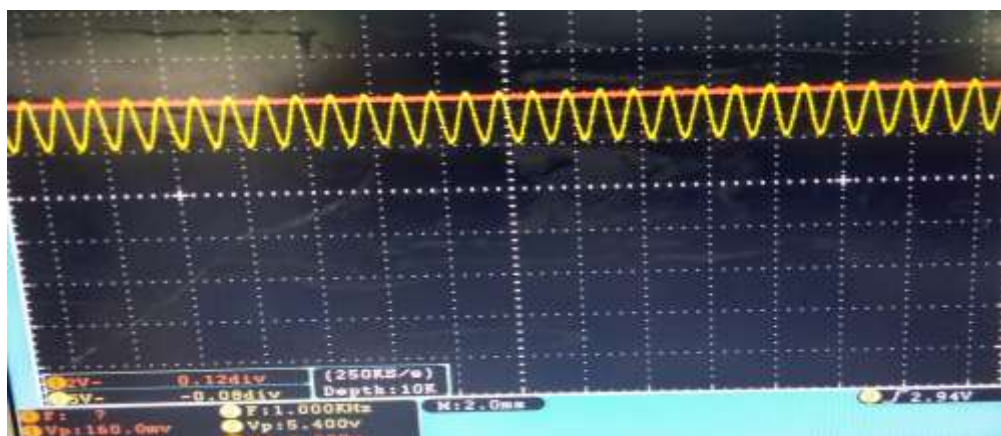


Figura 40. Respuesta del electrodo a señal se 1KHz

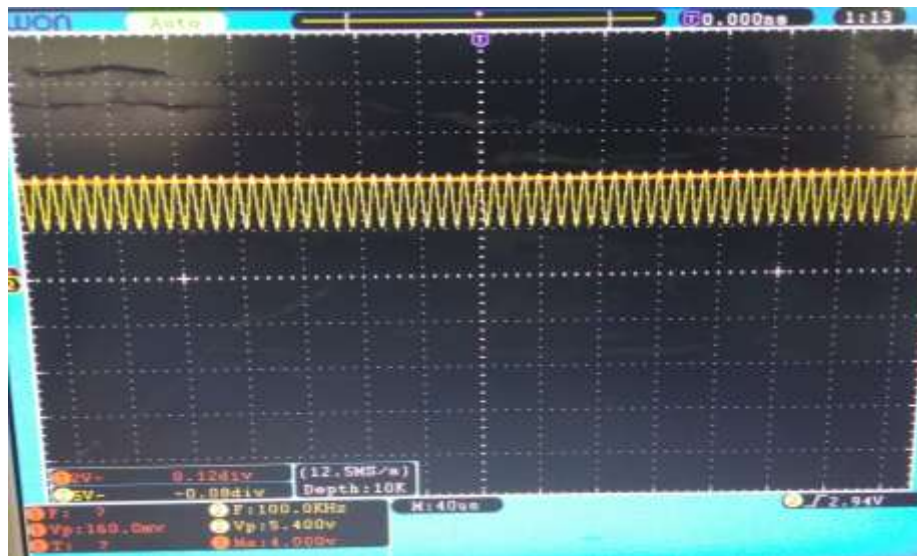


Figura 41. Respuesta del electrodo a señal de 100KHz

Como se muestra anteriormente, al someter el electrodo de xerogel de carbono a señales de dichas frecuencias, no se generó una atenuación significativa, para empleo de este material en otros entornos como la nanotecnología se precisa llevar a cabo pruebas de mayor precisión, en este caso con las realizadas podemos estimar la reacción del electrodo a el entorno en que operará.

6.2.2. Acondicionamiento de los electrodos para la conexión eléctrica

- **Electrodo de trabajo(Xerogel de carbono)**

Como se puede percibir en líneas anteriores de este documento, un electrodo de xerogel es de tamaño reducido, además es necesario establecer la forma como este estará en conexión al circuito potenciostato.

Las máquinas para impresión de estructuras en 3D brinda la posibilidad de realizar un modelo por software, para una utilidad específica y luego de algunas horas y bajo costo poseer dicho elemento en físico, limitado únicamente por los dos materiales en que es posible realizar dichas actividades.

Para el modelado del accesorio que sujetará el electrodo al prototipo, se emplea el software SolidWorks, este entorno permite desarrollar modelados

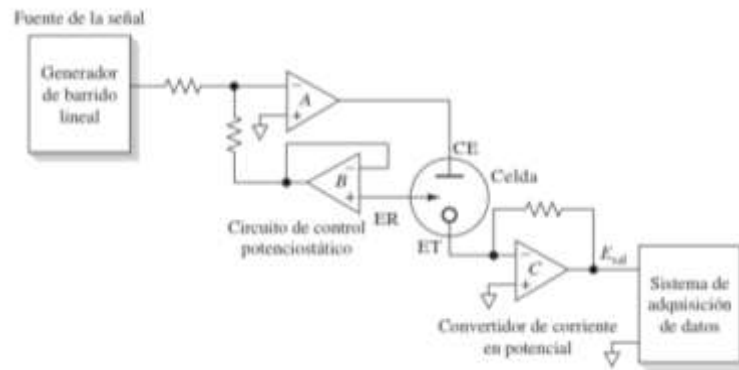


Figura 42. Circuito potencióstato ideal[10]

En la figura anterior se puede visualizar un modelo general de un circuito potencióstato, para realizar la conexión eléctrica con los electrodos.[32]

6.2.3. Generación de la señal de excitación

Como se indicó en el apartado (6.1.2) la señal de excitación que se debe generar es una señal escalonada en suma con una cuadrada.

La señal de excitación es una señal escalonada dado que el aumento de la tensión en el tiempo, implica una reacción electroquímica, es decir un proceso redox, de un material distinto a un valor de voltaje.

Como se sabe, la señal de excitación es la suma de dos señales, de modo que estas señales deben estar en fase, 200 Hz.

En la electrónica existen muchas estrategias para generar una señal con dichas propiedades, en busca de una funcionalidad práctica y manejar un uso eficiente de los recursos. De este modo se elige generar dichas señales empleando una tarjeta de desarrollo electrónico.[32]

Implementación de la señal escalonada

Esta señal es generada empleando la tarjeta Arduino Uno, esta tarjeta cuenta con las siguientes propiedades:

- Oscilador 17 KHz
- Convertor A/D 10 bits
- Pines Analógicos (L)
- Pines Digitales (L/E)

Esta tarjeta para el desarrollo de tecnología permite la escritura y lectura analógica mediante puertos analógicos de 10 bits.

$5/2^n = \text{Resolución}$

, de modo que la señal escalonada se realiza empleado puertos analógicos.

Esta señal realizará un barrido escalonado con aumentos de 10mV desde -3V hasta 3V.

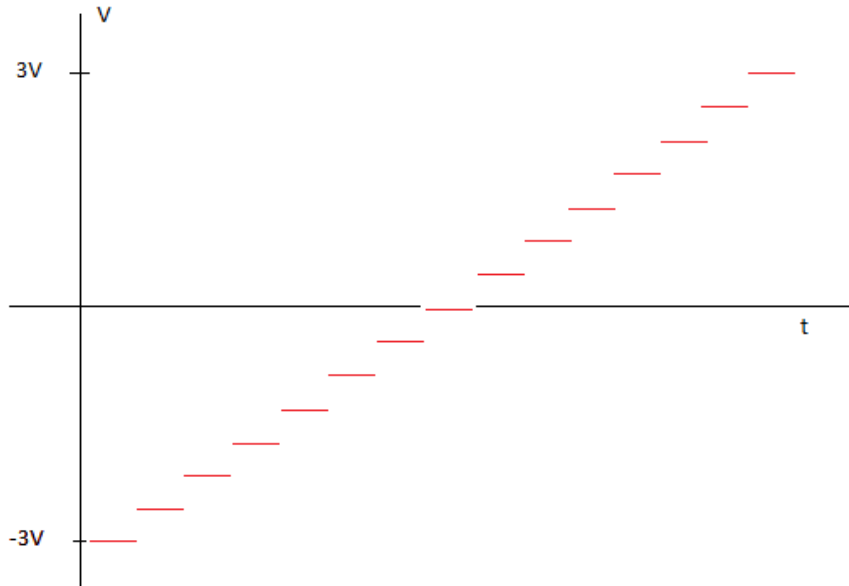


Figura 43. Señal de excitación escalonada

Por lo anterior es necesario emplear dos puertos analógicos para realizar ese recorrido con valores de tensión.

Ahora bien sépase que los pines analógicos únicamente generan voltajes valores de voltajes positivos, por lo cual los valores negativos se generan empleando un circuito auxiliar junto con los dos puertos analógicos.

Para la parte negativa del barrido se emplean amplificadores operacionales en función restador, el cual tiene las siguientes propiedades:

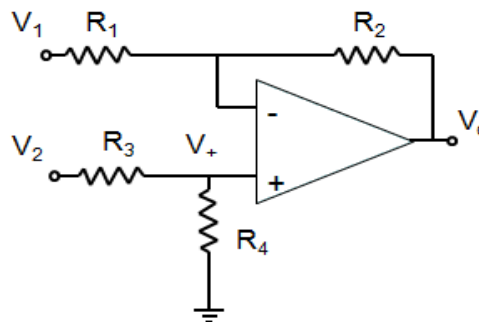


Figura 44. Restador [25]

Si en este circuito hacemos $R_1=R_2=R_3=R_4$, la respuesta de este o función de transferencia será la siguiente

$$V_{out}=V_2-V_1$$

De modo que como se aprecia en esta ecuación, la entrada en la conexión inversora se restará a la entrada no inversora.

Ahora bien en la tarjeta de desarrollo se elabora un algoritmo que permite mediante dos puertos tener dos salidas de 3.3 V, de modo que se varía un parámetro de escritura entre 0 y 255, para llegar secuencialmente de 0 a 3.3V

Se inicia uno de los puertos, el puerto A en el valor de 255, y el puerto B en 0, el puerto A va a la entrada inversora, y el puerto B se conecta a la entrada no inversora, por lo que se obtiene un voltaje inicial de -3.3V inicialmente

$$V_b - V_a = 0V - 3.3V = -3.3V$$

En el algoritmo ahora se disminuirá el valor del puerto A hasta llegar a 0, y es entonces cuando el puerto B empieza a aumentar, por lo que la resta total del amplificador inicia en -3.3V , pasa por cero y llega hasta 3,3V.

La componente negativa se logrará ingresando un voltaje de 3V a la entrada inversora o restadora del amplificador, pues como sigue la ecuación anterior que representa la respuesta de esta configuración del amplificador operacional. Para esta implementación se emplea un amplificador operacional LF353, esta tecnología de encapsulados es comúnmente usada en instrumentación o entornos con alta probabilidad de ruido, y en las cuales la señal eléctrica a leer es de una muy baja amplitud.

Implementación de la señal cuadrada

La señal cuadrada es una señal que oscila con periodo de 200 Hz con una amplitud de 50mV, para la generación de esta señal se emplea un algoritmo elemental, en el cual se usa el ciclo util se una señal o PWM para lograr un valor VRMS deseado, que básicamente implica mantener la señal en alto y en bajo variando la duración en alto para que de este modo la señal posea un voltaje VRMS específico.

Otras señales de excitación

La señal de excitación implica un nivel de tensión capaz de lograr el desprendimiento de los electrones de el último orbital, por lo que esta señal de excitación puede lograrse variando un voltaje mediante un potenciómetro, eso permitirá eliminar el ruido por la sub-frecuencia del PWM de la estrategia anterior.

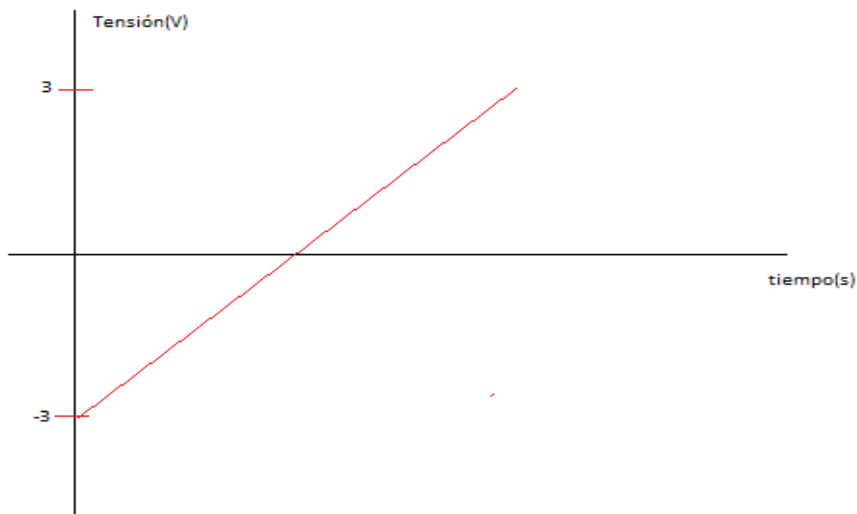


Figura 45. Señal de excitación variación continua

La señal que se visualiza en la figura anterior representa la forma de excitar continuamente el analito con una señal que varía linealmente la tensión.

Como se ha podido apreciar en el documento implicamos la señal de excitación de onda cuadrada con mayor frecuencia debido a que esta señal en la bibliografía es descrita de esta forma, en la práctica implementar una señal de excitación es posible generar esta señal de excitación con una variación lineal del potencial desde un nivel mínimo hasta su nivel máximo inverso.

6.3. Tercera fase: desarrollo prototipo

6.3.1. Circuito potencióstato

El proceso de electroquímica implica tres circuitos de control que regular la corriente, el modelo empleado es el siguiente;

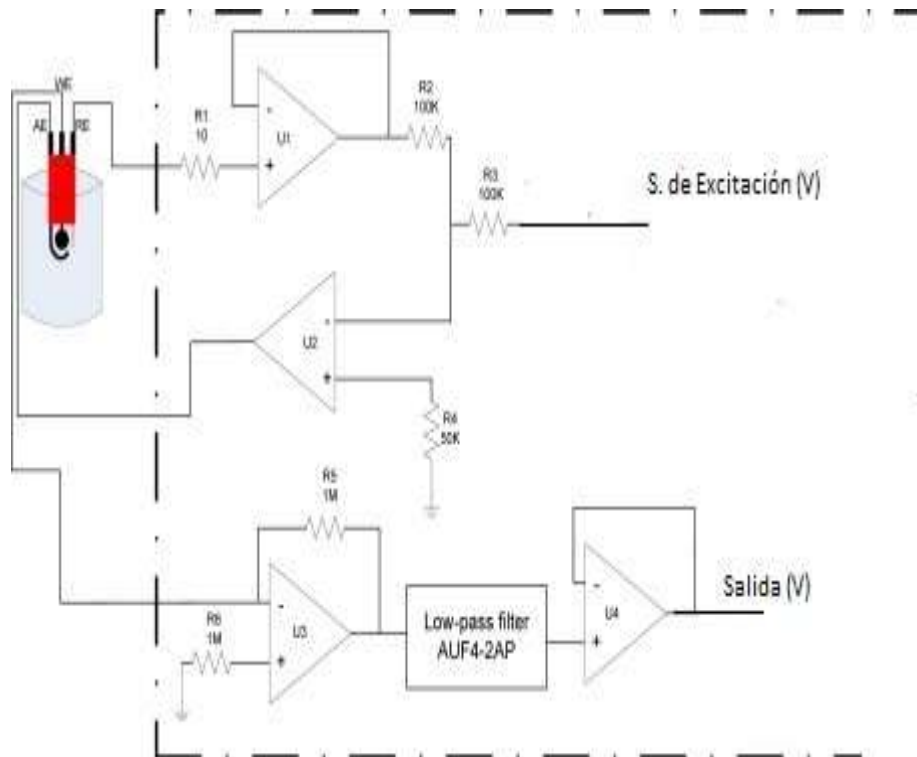


Figura 46. Circuito potenciostato implementado

El dónde idealmente de cumplirse qué:

- **U1** Amplificador seguidor de voltaje
- **U2** conexión electrodo de auxiliar
- **U3** convertidor de corriente a voltaje
- **U4** Seguidor de voltaje para mantener la tensión y aumentar la corriente necesaria para el procesamiento.

Descripción

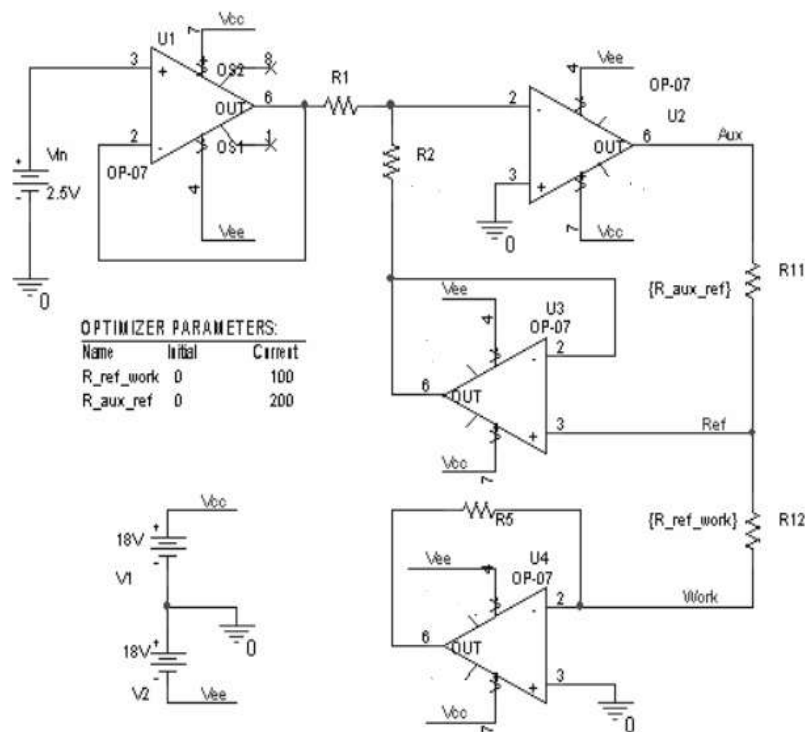


Figura 47. Circuito potenciostato [31]

En el caso real se aplica una tensión a la entrada (p.e. 0.5 V), que es la tensión que debería aparecer entre el electrodo de trabajo (Work) y el de referencia (Ref), durante la reacción química. En el transcurso de ésta, la resistividad de la disolución y la resistencia del electrodo de trabajo van a variar. Las correspondientes resistencias en nuestro circuito serán R11 y R12. El objetivo del circuito es mantener constante la tensión entre los electrodos de referencia y trabajo, a pesar de las variaciones de las resistencias R11 y R12. Vamos a comprobar el funcionamiento para una tensión de entrada fija diversos valores de las resistencias anteriores. Vamos a considerar que R11 es el doble que R12 incluso a la hora de variar. [31]

Una menor corriente de polarización, implica menor absorción de corriente por parte de los terminales de entrada de los operacionales, para que estos se polaricen. La influencia de esta corriente de polarización es muy importante cuando las resistencias R11 y R12 (figura 13) toman valores muy grandes, siendo las corrientes que las atraviesan muy pequeñas. En este caso, los terminales de entrada absorberían parte de la corriente necesaria para el correcto funcionamiento del circuito. [31]

La etapa que convierte la corriente procedente del electrodo de trabajo en tensión, lo que nos va permitir medir una variable que podrá ser representada gráficamente. El amplificador utilizado debe tener una impedancia de entrada muy

elevada y una corriente de polarización muy baja, puesto que es parte de la corriente que polariza al electrodo y podría falsear la medida.

Para el electrodo de referencia se busca que no circule corriente, por lo que su conexión a la entrada del amplificador LF353, a sabiendas de que esta posee una impedancia que tiende a infinito, podemos tratar de garantizar que se cumpla lo que deseamos.

Para cada parte del potenciostato es necesario que los amplificadores posean una baja corriente de polarización, una alta impedancia de entrada y una baja impedancia de salida, parámetros ideales serían como los que se muestran a continuación:

Tensión de alimentación máx.	$\pm 18\text{ V}$
Tensión de <i>offset</i>	0.6 mV
Coeficiente de temperatura de la tensión de <i>offset</i>	$6\text{ }\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$
Corriente de <i>offset</i>	1 nA
Corriente de polarización	4 pA
Resistencia de entrada	$10^{12}\text{ }\Omega$
Corriente de cortocircuito	$\pm 80\text{ mA}$

Tabla 3. Características ideales de amplificador ideal

Elegir un amplificador con un precio razonable y los parámetros más cercanos posible implica gran parte de la eficiencia del sistema.

Análisis eléctrico del circuito

Como se observa en la figura 47, el amplificador U1 forma parte de un seguidor de tensión lo que quiere decir que la tensión en su terminal positivo de entrada es igual a la tensión a su salida, pudiéndose representar más sencillamente como un cortocircuito. Asimismo, por la realimentación negativa del amplificador U3, podemos considerar que existe cortocircuito virtual entre sus terminales de entrada, estando el electrodo de trabajo conectado virtualmente a tierra.

A partir de estas observaciones obtenemos un circuito equivalente al anterior y más fácil de analizar. El circuito se muestra en la figura siguiente y corresponde a un potenciostato básico.

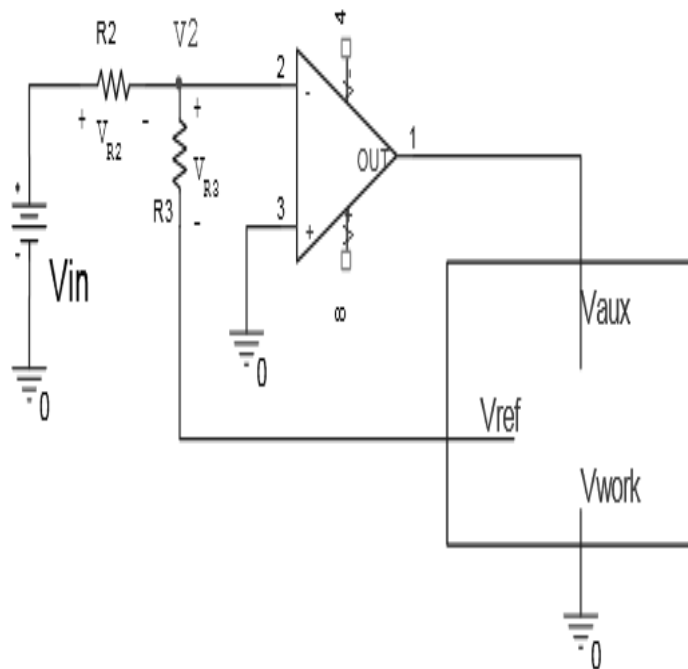


Figura 48. Forma simplificada del potenciostato

Por superposición podemos calcular la tensión V2

$$V_2 = \frac{R_3}{R_2 + R_3} V_{in} + \frac{R_2}{R_2 + R_3} V_{ref}$$

Puesto que $R_2 = R_3$

$$V_2 = 0.5 V_{in} + 0.5 V_{ref}$$

El operacional está realimentado negativamente a través del electrodo auxiliar, la disolución y el electrodo de referencia, luego aplicando cortocircuito virtual tenemos que $V_2 = 0$, por lo tanto

$$V_{ref} = -V_{in}$$

Sabemos que V2 es igual a cero por cortocircuito virtual, entonces la caída de tensión en R2 será igual a Vin. Además hemos comprobado que $V_{ref} = -V_{in}$. Por lo tanto la caída de tensión en R3 será la siguiente

$$-V_{in} + V_{in} + V_{R3} + V_{ref} = 0$$

$$V_{R3} = -V_{in} + V_{in} - V_{ref}$$

6.3.2. Potenciales de reducción estándar

Un proceso químico implica niveles de energía, por los que las partículas se atraen o repelen, los potenciales estandar de reducción representan niveles de energía en los que la FEM es capaz de lograr una reducción para el material deseado, esos niveles de enrgía están frelacionados con las propiedades del material que imporate la tensión, la forma de polarización así como con la temperatura del ambiente en que e lleva cabo el proceso, pues la temperatura hará vibrar los átomos, de modo que sus electrones requieran más o menos energía para ser estimulados.[13]

A continuacón se visualiza una tabla de los potenciales de reducción estandar para algunos materiales;

Potenciales Estándar de Reducción a 25 °C

SEMIRREACCIÓN	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Li}^{+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
$\text{K}^{+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Na}^{+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{ac})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$2\text{H}^{+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{+}(\text{ac})$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}^{+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(\text{s}) + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^{-}(\text{ac})$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}(\text{ac})$	+0.40
$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{I}^{-}(\text{ac})$	+0.53
$\text{MnO}_4^{-}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^{-}(\text{ac})$	+0.59
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	+0.77
$\text{Ag}^{+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$	+0.92
$\text{NO}_3^{-}(\text{ac}) + 4\text{H}^{+}(\text{ac}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}(\text{ac})$	+1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{ac}) + 4e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^{+}(\text{ac}) + 6e^{-} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{ac})$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(\text{ac}) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{MnO}_4^{-}(\text{ac}) + 8\text{H}^{+}(\text{ac}) + 5e^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	+1.61
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^{+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + e^{-} \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	+1.82
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{ac}) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{F}^{-}(\text{ac})$	+2.87

Tabla 4. Potenciales de reducción estándar

Estos niveles de tensión, deben ser los presentes en los electrodos de contacto para la reducción, por lo que el circuito debe ser analizado y encontrar el valor verdadero de la tensión en los electrodos, no en la entrada del circuito que recibe la señal de excitación.

6.3.3. Estructura y protección

Para la recolección de datos realizaron los montajes iniciales que se muestran a continuación



Figura 51. Implementación preliminar del sistema

En la figura anterior se pueden visualizar el montaje preliminar para la toma de datos, en este los electrodos se sujetan con piezas de metal, el electrodo de trabajo está sujeta como es de saberse por el soporte plástico aislante, que no permite filtraciones, de modo que el contacto eléctrico con el analito sea únicamente el electrodo.



Figura 52. Electrodos y analito

Prototipo



Figura 53. Protección

La figura anterior presenta la protección del sistema, en esta se encuentra el circuito potencióstato y el sistema de procesamiento.



Figura 54. Visualización de la información

En la pantalla del prototipo es posible visualizar la concentración del metal y el nivel de excitación en que se está incorporando.



Figura 55. Conexiones para los electrodos

Estas conexiones permiten conectar el circuito de adquisición con los electrodos.

7. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Una serie de datos tomados pueden presentar errores de exactitud o precisión, en cualquiera de estos casos la influencia de estos en el resultado puede ser catastrófico, es necesario identificar qué tipo de error se presentan en los datos, sin dejar de lado que al realizar la medición se puede incurrir en múltiples aspectos que agreden los valores y la muestra o lectura es corrupta.

7.1. Preparación de las muestras

Las muestras para realizar los análisis se preparan cumpliendo la siguiente secuencia de pasos:

- Se prepararon 250cc de disolución de muestras a una concentración de 100 ppm de Pb y 100 ppm de Cu, a partir de nitrato de plomo y nitrato de cobre, reactivos analíticos.

- Seguidamente se preparan disoluciones a concentraciones de 50 ppm y 25 ppm de cada elemento.

La preparación de las soluciones se llevó a cabo de la siguiente forma:

- Se vierte la mitad del analito con nitrato de cada metal en un recipiente, es decir 125 cc, de modo que agregando 125 cc, se tendrán 250 cc a una concentración de 50ppm. Luego con 250cc a 50ppm, se realiza el mismo proceso, de modo que las concentraciones se parten a la mitad.

De esta forma el proceso de obtener analitos a distintas concentraciones resulta relativamente fácil.

NOTA: Sépase que el agua empleada en las muestras de 50 y 25 ppm **NO** son destiladas.

Inicialmente se realiza la implementación que se aprecia a continuación

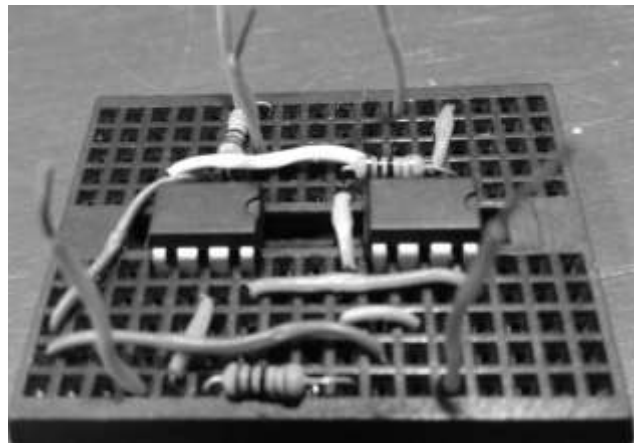


Figura 56. Primera implementación del potencióstato

7.2. Análisis de datos 1- Lecturas con multímetro y prueba de funcionamiento

La técnica de análisis se empleara a cabalidad, nuestro barrido puede darse variando analógicamente una señal de -3V a 3V, los metales que de planean detectar en -0.13V para el Pb, y 0.18 para el Cu, de modo que con un barrido entre 1V y -1V es suficiente para completar el ciclo directo e inverso de la técnica de análisis químico.

7.2.1. Pruebas con nitrato de plomo

Para la tabla 5, se realiza una mezcla de nitrato de Plomo, iniciando con medidas en analito con 100 ppm, a diferentes tensiones, teniendo en cuenta siempre los potenciales de reducción estándar del numeral 6.3.2. .

Nitrato de plomo				
	100ppm	50ppm	25ppm	Agua
Vin(Vpk)	Vout(VRMS)	Vout(VRMS)	Vout(VRMS)	Vout(VRMS)
-1,11	10	5,06	4,5	3,5
-0,56	2,5	2,15	1,95	1,6
-0,22	1,65	1,5	1,06	1,06

Tabla 5. Voltajes a distintas concentraciones $Pb(NO_3)_2$

Con la siguiente curva

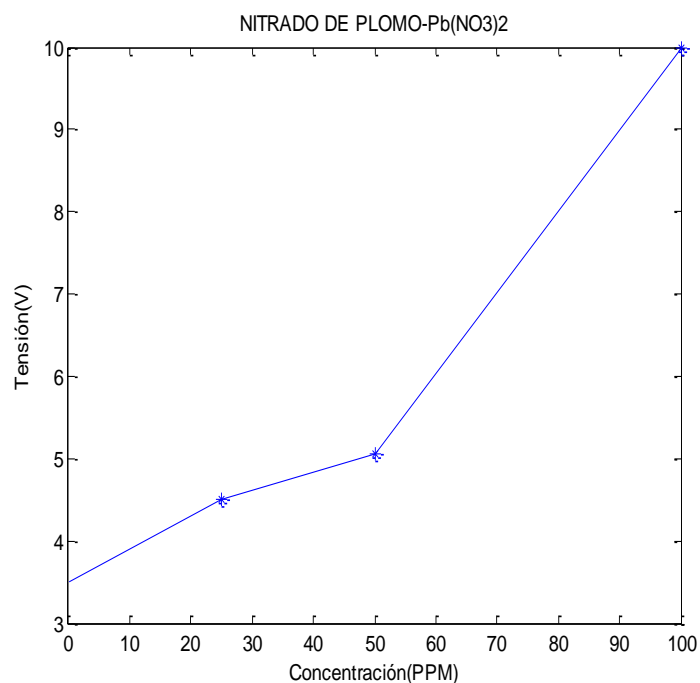


Figura 57. Curva de la variación de voltaje en proporción a la concentración

Como se aprecia en la curva anterior la variación de los datos no se presentan de manera lineal completamente y por el contrario poseen un grado de dispersión.

Si se decide emplear el ajuste de curva para encontrar una recta confiable para estos datos, no podemos pasar por alto que los datos son únicamente tres muestras, en adelante se podrá visualizar la fidelidad a un valor estático de concentración.

	X(ppm)	y(V)	x*y	x ²	A1	YY	XX	A0
	25	4,5	112,5	625	0,07	6,52	58,33	2,03
	50	5,06	253	2500				
suma	100	10	1000	10000				
suma	175	19,56	1365,5	13125	0,07	6,52	58,33	2,03

Tabla 6. Ajuste de curva

Donde

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Y

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}$$

Además \bar{y} es la media de y ; \bar{x} es la media de x .

De este proceso la ecuación de la recta con las constantes de ajuste de la curva es la siguiente

$$Y = 0.0769X + 2.03$$

Donde

Y =Tensión ; X =concentración

Despejando tenemos

$$X = 13Y - 26$$

Hay que tener en cuenta el error en la medición de la tensión.

De la ecuación obtenemos calculados nuevos valores de tensión para estas concentraciones, y efectivamente los valores se sitúan mayormente cercanos a una recta.

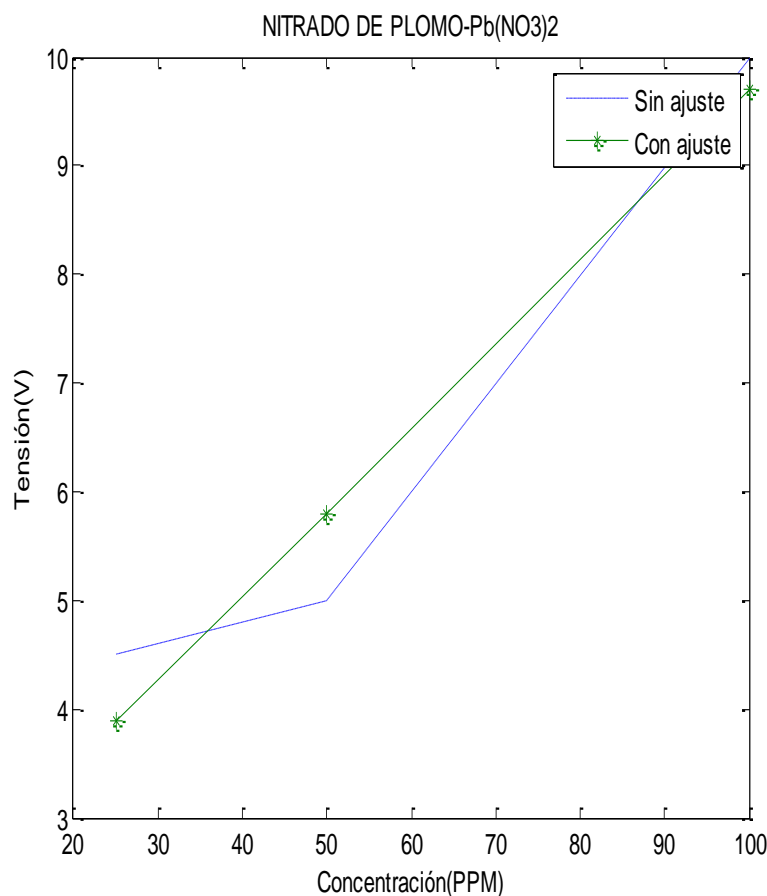


Figura 58. Curva con ajuste de curvas

Las aproximaciones por mínimos cuadrados y exactamente el ajuste de curva por regresión lineal, implica poseer datos medidos de proporcionalidad, por lo que como este método está basado en la reducción del error en la distancia una recta ideal, entre más datos se posean, las constantes de la ecuación serán más efectivas en cualquier valor de las mediciones realizadas.

En este caso tres muestras es demasiado poco para garantizar confiabilidad de las constantes, sin embargo los nuevos datos calculados están bastante superpuestos sobre una recta, pero aún así si calculamos la variable concentración lo más posible es que la eficiencia no sea la misma.

7.2.2. Pruebas con nitrato de cobre- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Con este compuesto se realizó un proceso similar al anterior, se preparan mezclas de concentraciones variables, 100 ppm hasta 25 ppm.

	100ppm	50ppm	25ppm
Vin(Vpk)	Vout(VRMS)	Vout(VRMS)	Vout(VRMS)
0,78	-1	-0,55	-0,22

Tabla 7. Voltajes obtenidos a concentraciones de Nitrado de Cobre

De donde obtenemos la siguiente curva

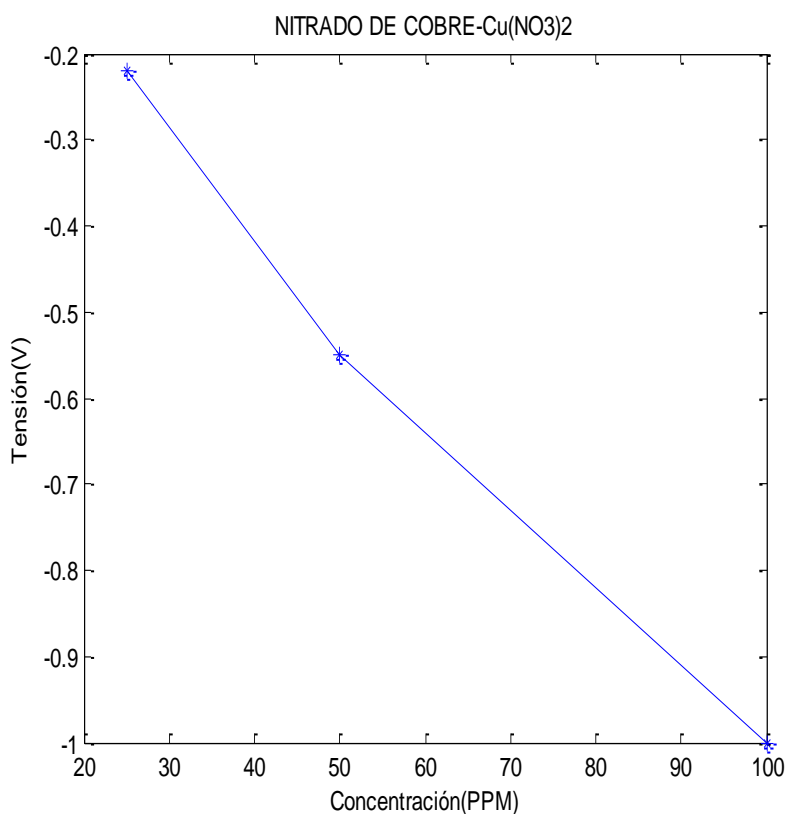


Figura 59. Datos de potenciales a distintas concentraciones

Para las mediciones con este compuesto no se emplea más niveles de tensión dado que al pasar por el circuito potencióstato y al llegar al electrodo auxiliar respecto al de referencia estarán los 0,16 V ideales para la reacción en este material.

La lectura de estos datos presenta menor desviación de una resta ideal, pero aún la presentan, por lo que en este caso el error de medición puede ser menor, y de este modo los datos presentan mayor precisión.

X	y(V)	x*y	x^2	A	YY	XX	b
25	-0,22	-5,5	625	-0,01	-	58,33	0,005

					0,59		
50	-0,55	- 27,5	2500				
100	-1	-100	10000				
175	-1,77	-133	13125	-0,01	- 0,59	58,33	0,005

Tabla 8. Ajuste de curva

De donde obtenemos como en el caso anterior que la ecuación nos queda

$$Y = -0.01X + 0.005$$

Lo diminuto de las constantes indica que la precisión original de los datos era bastante buena, pero es claro y se espera que mejore con el ajuste de curvas.

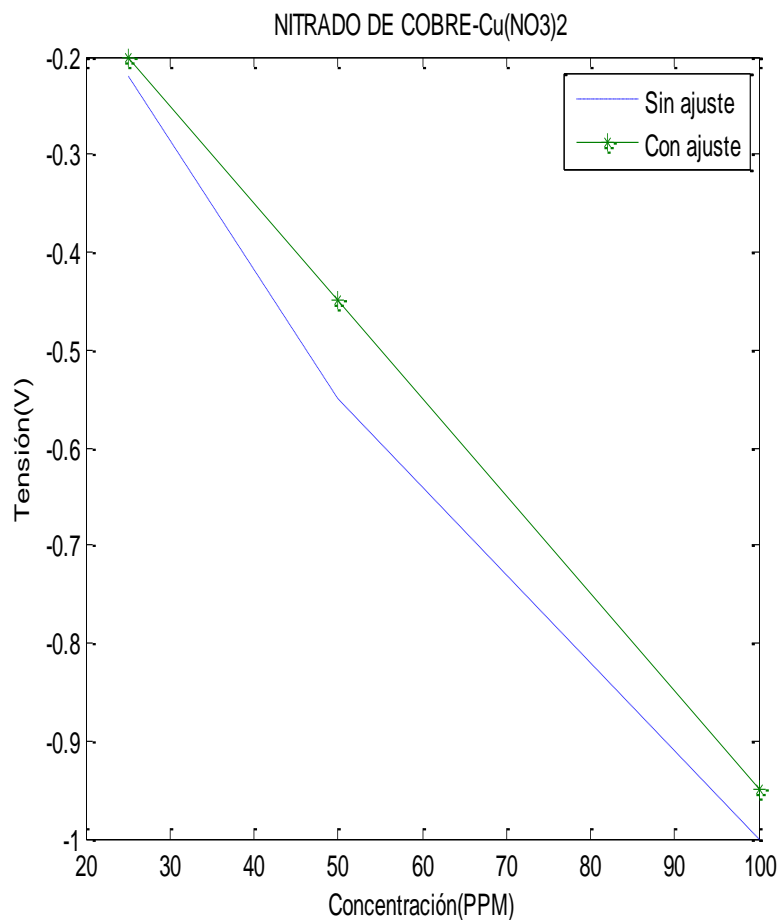


Figura 60. Datos con ajuste de curva

Calculando las concentraciones tenemos un error para analizar;

Tensión	Concentración	Error
-0,22	27	8%
-0,55	60	20%
-1	105	5%

Tabla 9. Error de medición

De este modo tenemos un error en promedio del 11%. Esto mejora con la eficiencia en la toma de datos, se verá más adelante.

7.3. Análisis de datos 2- Prototipo y tarjeta de adquisición

La técnica voltamperometría se aplicará según descrita anteriormente, con una variación de un voltaje en directa, y luego un pulso de alta magnitud inverso. Para este caso como los potenciales de reducción están corridos aproximadamente 25 mV en sentido positivo, y para nuestros dos metales se usará un potencial máximo de 0.43 mV, con aplicar un voltaje de -0.5V en el ciclo inverso completaremos el ciclo del método para lograr la redisolución. Para este caso la señal que se procesa es la proporcionada en el ciclo directo, puesto que en el ciclo inverso la corriente será negativa y la tarjeta de adquisición estaría polarizada en inversa, esto destruiría parte de sus integrados.

Para esta toma de muestras se manejó una frecuencia de muestreo de 50Hz. Los datos de continuación son después de el montaje final del sistema, es decir de agregar conexiones y materiales que hacen variar la despuesta, puesto que se agrego lineas más largar a la conexión con los electrodos la respuesta varía. Para este caso también se realizará el metodo numérico de la toma de datos anterior, pero con más muestras.

7.3.1. Nitrato de Plomo

En esta toma de tados de manejó un voltaje de excitación de 0.10V, es decir con un factor de corrección es de 25mV a 30mV, pues el potencial de resucción estándar de plomo es a -0.13mV.

	x(ppm)	y(vol)	x*y	x^2	a	YY	XX	b
	3,40	100	340	11,56	63,07	58,33	2,76	-116,16
	2,70	50	135	7,29				
	2,20	25	55	4,84				
Suma	8,30	175	530	23,69	63,07	58,33	2,76	-116,16

Tabla 10. Ajuste de curva y lecturas de concentración

Realizando la gráfica obtenemos la siguiente curva:

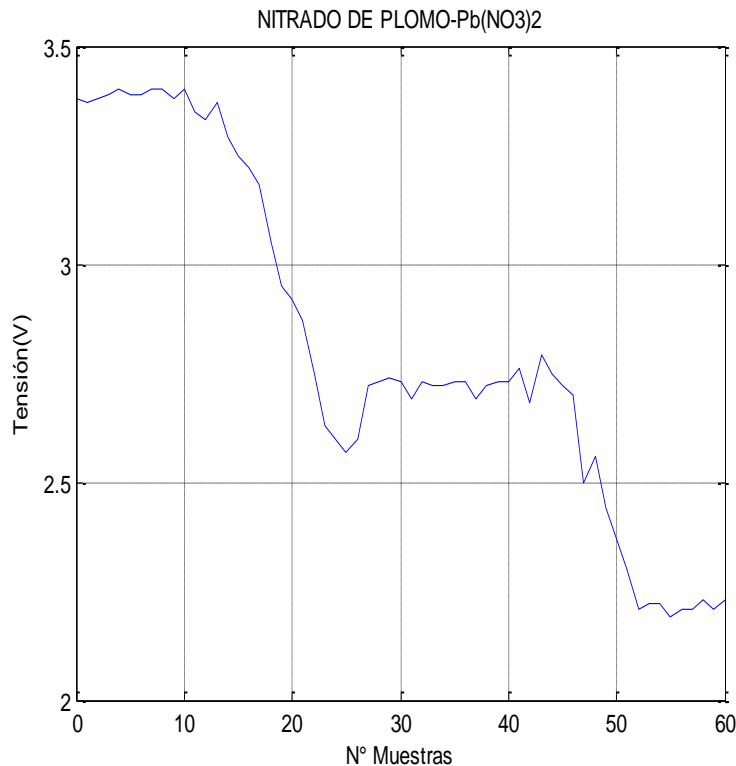


Figura 61. Voltajes a distintas concentraciones

Se puede identificar en la curva la variación de los datos en una concentración específica, ahora bien la señal al cambiar de una concentración a otra de menor concentración tendrá un tiempo de caída, puesto que el filtro empleado para eliminar el ruido implica esperar la descarga del capacitor que filtra el ruido.

El tiempo de carga, y capacidad de retención para filtrar de un capacitor estimado en condiciones ideales es calculado de la siguiente forma:

$\tau = 1/RC$, esta constante es conocida como τ , y es el tiempo de carga de un capacitor, este tiempo es el de carga, el de descarga depende de las características del entorno.

$$\tau = 1/(0.0000022 * 10000)$$

$$\tau = 0.022s$$

Ahora bien, la ecuación con el ajuste de curvas para la nueva respuesta del sistema es la siguiente:

$$Y = 63.073 * X - 116$$

En la cual

Y=Concentración(ppm)

X=Voltaje(V)

Análisis del error relativo

Tensión	Concentración	Error
3.4	98	8%
2.7	53	6%
2.2	23	8%

Tabla 11. Error relativo

Por lo que manejamos un error promedio para las mediciones en plomo de 7.33%. Para las detecciones de este material, el umbral de detección para detecciones con errores inferiores al 10% de concentraciones sobre 15ppm, para concentraciones inferiores no es posible garantizar resultados.

7.3.2. Nitrado de cobre

A continuación veremos la tabla que contiene el promedio de la tensión a cada concentración

	x(ppm)	y(vol)	x*y	x^2	a	YY	XX	b
	4,4	100	440	19,36	35,49	58,33	3,36	-61,17
	3,4	50	170	11,56				
	2,3	25	57,5	5,29				
Suma	10,1	175	667,5	36,21	35,49	58,33	3,36	-61,17

Tabla 12. Ajuste de curvas y concentración de cobre

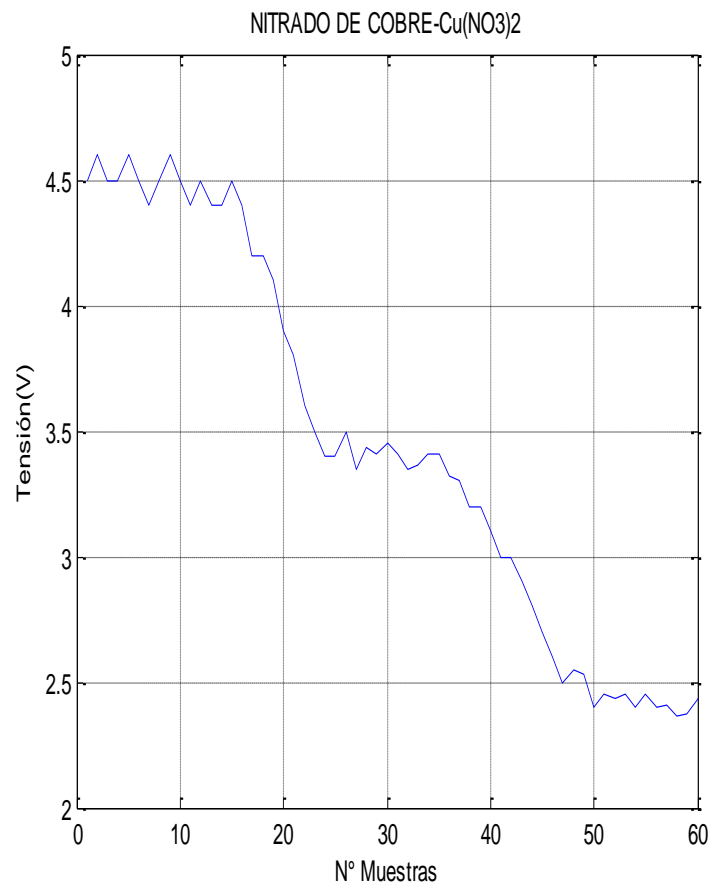


Figura 62. Curva de las concentraciones de cobre

Los valores en que la señal se estabiliza son las concentraciones, 100ppm, 50 y 25.

La respuesta a las concentraciones de cobre resulta mucho más predecibles que las que se dieron con el plomo, esto a razón de que el plomo es mejor conductor. En la curva se puede percibir la demora en la caída del voltaje, que representa pasar de una concentración a otra menor, siempre un retardo justificado por el circuito RC del filtro.

Realizando la regresión lineal para ajustar la curva tenemos que la ecuación nos queda:

$$Y=35.4X-61.19$$

En la cual
Y=Concentración (ppm)
X=Voltaje (V)

Análisis del error relativo

Tensión	Concentración	Error
4.4	102	2%
3.4	49	2%
2.3	23	8%

Tabla 13. Error relativo

Por lo que manejamos un error promedio para las mediciones en plomo de 4%.

Para las detecciones de este material, el umbral de detección para detecciones con errores inferiores al 10% de concentraciones sobre 5ppm, para concentraciones inferiores no es posible garantizar resultados.

Relación señal a ruido

Para agua convencional, con minerales de maneja una relación señal a ruido promedio de 1.6V, es decir unos 0.20 dB; con una intensidad de 0.04A.

Este nivel de tensión disminuye en agua destilada, pero si se realizan mediciones en analitos no destilados este será el nivel estimado.

7.4. Muestras con plomo y cobre

En los datos siguientes se mezclan 100 cc a concentración de 50 ppm de Pb, con 100 cc a concentración de 50 ppm de Cu, esto en prueba de la reacción de cada metal a un voltaje específico.

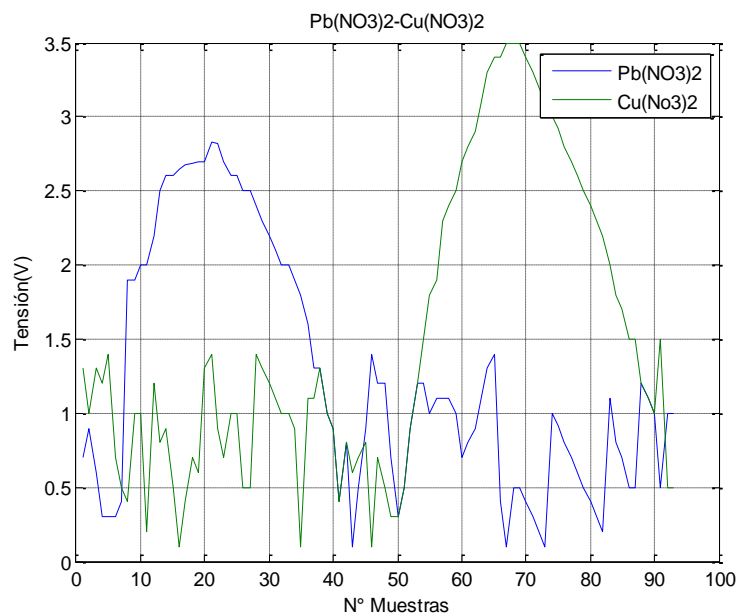


Figura 63. Prueba en analito con dos concentraciones detectables

En la figura 63, se puede visualizar la reacción de las señales en su voltaje específico, los niveles inferiores a 1.6V no serán asumidos como información y por eso con aleatorios, en ausencia total de analito la entrada será cero. El voltaje de excitación se inicia en cero, pasando por los 0.10V a los que reacciona el plomo (téngase en cuenta el factor de corrección de 25mV), pasado aproximadamente los 0.13 la señal empieza a caer, y al llegar a los 0.41V el cobre expresa su reacción, luego de los 0.44V, la señal decrece hasta los niveles del ruido.

8. CONCLUSIONES

El desarrollo de este proyecto de investigación permitió elaborar un prototipo capaz de determinar dos metales pesados en un analito, se empleó la técnica de voltamperometría de redisolución anódica.

El circuito de adquisición que se desarrolló permitió el acondicionamiento de la señal proporcionada por el electrodo de trabajo, este circuito debía presentar cualidades específicas que garantizaran preservar la información.

Para el acople del electrodo de trabajo al sistema eléctrico se elaboró un soporte en una impresora 3d que permitió sujetarlo para realizar la conexión con la línea que lo polariza y conecta con el circuito potenciostato.

En este sistema para la determinación de metales pesados en agua se empleó el electrodo microporoso de xerogel de carbono, siempre controlando los niveles de

corriente y voltaje de polarización, pues que a niveles demasiado altos, se cristalizará el electrodo y perderá sus propiedades conductoras.

La técnica empleada en este desarrollo es la voltamperometría de redisolución anódica, esta técnica permitió evaluar concentraciones relativamente bajas y aprovechar al máximo los potenciales de reducción estándar.

El desarrollo de un sistema para la instrumentación, es decir para la transformación de una variable o magnitud física a una variación eléctrica siempre implicará un proceso de mejoramiento continuo del prototipo, hasta llegar a un sistema exacto y preciso, que será aceptado en proporción a la rigurosidad del proceso en que evalúa dicha variable.

Plantear proyectos de investigación con materiales poco conocidos y que están en proceso de incorporación en los desarrollos de ingeniería o científicos implica que dicho material debe ser caracterizado totalmente. Un proceso de caracterización en lo que respecta al entorno eléctrico, requiere de herramientas patrón, es decir que no presenten fallas en las mediciones, que sean de muy buena resolución y no estén desviados de la magnitud física.

Al emplear como electrodos materiales a base de carbono no debe dejarse de lado que este material, si se somete a niveles altos de intensidad y tensión se cristalizará, de modo que su porosidad indispensable en la electroquímica se perderá y su resistencia tenderá a infinito.

En un sistema para la adquisición de datos debe de tenerse en cuenta las características RLC de cada componente, las propiedades resistivas son indispensables, bien sea que se trabajen señales que puedan generar reactancia o no, la longitud de las líneas es un factor que puede atenuar completamente la señal que proviene de un transductor portadora de la información del medio físico. En un sistema con desacople de impedancia se dará un SWR o relación de onda estacionaria, la cual será como un reflejo al llegar de un medio conductor de una impedancia a otra línea con distinta impedancia, de modo que parte de la señal se refleja y esta señal reflejada a la vez que es amplitud que no se aprovechó se superpone con la señal original portadora de la información, de modo que generará una señal inválida.

La intensidad de la señal que se adquiere debe vigilarse minuciosamente, normalmente son señales de baja corriente y tensión, por lo que al llegar a un interruptor electrónico, de no estar configurado para perdurar esta corriente, la que se tiene se disipará por caminos comunes.

En el proceso de caracterizar un aparato, para que este sea capaz de medir una variable física, básicamente todo se emite a identificar la relación que existe entre la variable física y la señal eléctrica resultante. Para ello es necesario una serie de pruebas y recolección de datos, de donde con algún proceso de análisis se identificará la llamada "Función de transferencia" o ecuación del sistema que

relaciona la salida con la entrada. Con los métodos numéricos para ajustar unos datos tomados a una curva lo más lineal posible que relacione todos los datos se debe tener en cuenta que si consiste en reducir los errores lo mayor posible, entre más datos se logren obtener es más exacto el sistema.

9. REFERENCIAS

- [1] A. Rodriguez Fernández-Alba, P. Letón García, R. Rosal García, M. Dorado Valiño, S. Villar Fernández, and J. M. Sanz García, “Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales,” *Citme*, p. 6,8. 13, 30, 34, 2006.
- [2] J. B. Gálvez, S. M. Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, and T. Leal, “3 PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE.”
- [3] A. Sanchez Sanchez, “Aplicación De Materiales Híbridos Para La Determinación Electroquímica De Metales Pesados En Aguas,” no. V, 2011.
- [4] M. T. Salcedo Meza *et al.*, “Concentración de metales pesados en el agua de consumo del distrito de Huacho Concentration of heavy metals in drinking water district Huacho Máximo,” *Rev. Fac. Ing. Química y Met.*, 1937.
- [5] E. González Valdez, E. González Reyes, C. Bedolla Cedeño, E. Lorena Arrollo Ordaz, and E. Manzanares Acuña, “Niveles de plomo en sangre y factores de riesgo por envenenamiento de plomo en niños mexicanos Blood lead levels and risk factors for lead poisoning in mexican children,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º*, vol. 43, pp. 114–119, 2008.
- [6] C. Nava-Ruíz and M. Méndez-Armenta, “Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio),” *Arch. Neurociencias*, vol. 16, no. 3, pp. 140–147, 2011.
- [7] R. P. Chapra, Steven C., Canale, “Análisis Instrumental,” p. 1001, 2007.
- [8] V. Jovanovski, N. I. Hrastnik, and S. B. Hočevvar, “Copper film electrode for anodic stripping voltammetric determination of trace mercury and lead,” *Electrochem. commun.*, vol. 57, pp. 1–4, 2015.
- [9] O. Díaz, “Detección de metales pesados mediante voltametría de redisolución anódica en sistemas de flujo con lazo cerrado,” 2007.
- [10] N. Skoog, Douglas A; F James, Holler; Timothy, *Principios de Analisis Instrumental*, 5ta ed. Madrid: McGrawHill, 2001.
- [11] A. G. Reyes, Alejandro Baeza, “Principios de electroquímica analítica,” *Principios Electroquim. Anal.*, pp. 1–77, 2011.
- [12] S. M. Rosolina, J. Q. Chambers, and Z.-L. Xue, “Direct analysis of palladium in active pharmaceutical ingredients by anodic stripping voltammetry,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 914, pp. 47–52, 2016.
- [13] G. D. Chistian, “Química Analítica,” *Madrid*, pp. 205–208, 1985.
- [14] R. Malavé, “ACENOS Y HETEROACENOS PARA ELECTRÓNICA ORGÁNICA:

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO, ELECTROQUÍMICO Y TEÓRICO,” *Univ. Málaga*, vol. 1, p. 600, 2009.

- [15] M. W. Sear, Francis E; Zemansky, *Física universitaria con física moderna II*, 12th ed., vol. 12. Pearson Educación México, 2009.
- [16] D. R. Tobergte and S. Curtis, “FISICOQUÍMICA,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [17] S. Raymond, *Física para ciencias e ingeniería II*, 5ta ed. McGrawHill, 2000.
- [18] S. C. State, L. C. Mello, A. Claudino, I. Rizzatti, and R. L. Bortoluzzi, “Analysis of Trace Metals Cu 2+ , Pb 2+ and Zn 2+ in Coastal Marine Water Samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 16, no. 3, pp. 308–315, Jun. 2005.
- [19] A. C. de A. Lima, E. G. da Silva, M. O. F. Goulart, J. Tonholo, T. T. da Silva, and F. C. de Abreu, “Electrochemical behavior of metribuzin on a glassy carbon electrode in an aqueous medium including quantitative studies by anodic stripping voltammetry,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 20, no. 9, pp. 1698–1704, 2009.
- [20] M. Rajabi, B. Mohammadi, A. Asghari, B. Barfi, and M. Behzad, “Nano-alumina coated with SDS and modified with salicylaldehyde-5-sulfonate for extraction of heavy metals and their determination by anodic stripping voltammetry,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3737–3743, 2014.
- [21] R. P. Areny, *Sensores y acondicionares de señal*, 4ta ed. 2005.
- [22] M. S. E. Joseph A. Edminister, *Circuitos Eléctricos*, 1ra ed. Akron: Schaum, 1965.
- [23] J. Luís, G. Ríos, R. L. Moreno, and D. Vázquez, “Límites impuestos por los elementos pasivos en el diseño de amplificadores de bajo ruido en tecnología CMOS,” vol. XXXVI, pp. 1–12, 2015.
- [24] A. Martínez, J. Ortiz, A. Hernández, M. Santos, and N. Cruz, “Sistema de conmutación para amplificadores clase G basado en detectores de ventana,” pp. 145–152, 2014.
- [25] T. L. Floyd and R. Salas Navarro, *Dispositivos electrónicos*, 8va ed. Ciudad de México: Pearson Educación, 2008.
- [26] B. P. Lathi, “Signal Processing and Linear Systems.” Carmichael, California, p. 850, 1998.
- [27] S. Soliman, *Senales_y_Sistemas_Soliman*, 2da ed. Madrid, España, 1999.
- [28] E. Bash, “Basic para microcontroladores pic,” *PhD Propos.*, vol. 1, p. 425, 2015.
- [29] J. De la torre and J. Saorín, “Creación de réplicas de patrimonio escultórico mediante reconstrucción 3D e impresoras 3D de bajo coste para uso en entornos educativos,” *Arte, individuo y Soc. ISSN 1131-5598, Vol. 27, N° 3, 2015, págs. 429-446*, vol. 27, no. 3, pp. 429–446, 1988.
- [30] S. C. Chapra and R. P. Canale, *Metodos numericos para ingenieros*, vol. XXXIII, no. 2. 2012.
- [31] J. Calabozo, “Realización de un Potenciostato,” *Univ. Rovira*, vol. 1, p. 122, 2004.
- [32] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, “Principios de Análisis Instrumental,” 2008, p. 1096.

